

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 6 月 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 1 6 8 9 1 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

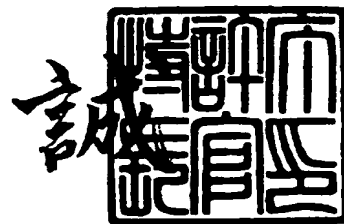
J P 2 0 0 5 - 1 6 8 9 1 6

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2 0 0 5 年 1 0 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office.

中 嶋



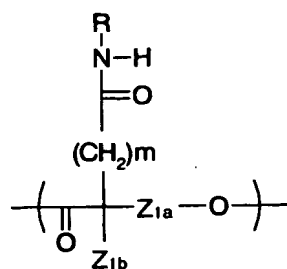
BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 0020468-01
【提出日】 平成17年 6月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C12N 9/24
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 見目 敬
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 三原 知恵子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 福井 樹
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 草刈 亜子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 矢野 哲哉
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100123788
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
 【電話番号】 03-3585-1882
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106138
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石橋 政幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100120628
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩田 慎一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100127454
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 緒方 雅昭
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-174783
 【出願日】 平成16年 6月11日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 201087
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【請求項 1】

化学式 (1) で示すユニットを分子中に 1 ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

【化 1】



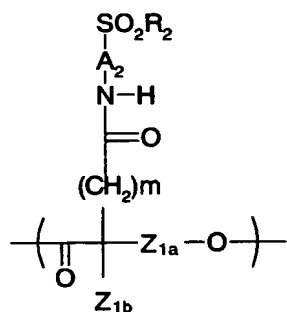
(1)

(式中、R は $-\text{A}_1 - \text{SO}_2\text{R}_1$ を表す。R₁ は OH、ハロゲン原子、ONa、OK または OR_{1a} である。R_{1a} 及び A₁ はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。Z_{1a} は、炭素数が 1～4 の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、m は 0～8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R、R₁、R_{1a}、A₁、Z_{1a}、Z_{1b}、及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項 2】

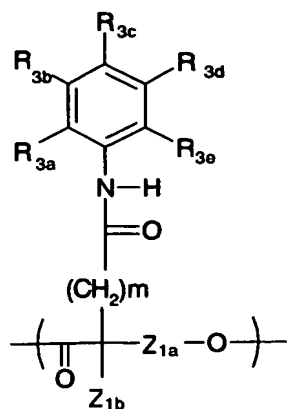
化学式 (1) のユニットとして化学式 (2)、化学式 (3)、化学式 (4A) または (4B) で示すユニットを分子中に 1 ユニット以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリヒドロキシアルカノエート。

【化 2】



(2)

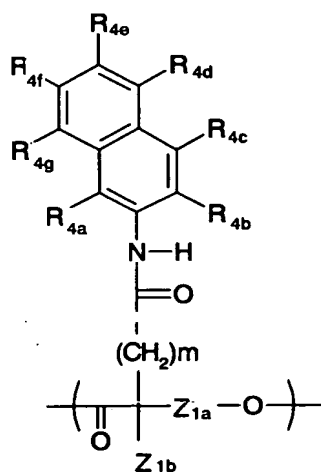
(式中、R₂ は OH、ハロゲン原子、ONa、OK または OR_{2a} である。R_{2a} は直鎖状または分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキル基、あるいは、置換または未置換のフェニル基である。A₂ は直鎖状または分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキレン基を表す。Z_{1a} は、炭素数が 1～4 の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、m は 0～8 から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、A₂、R₂、R_{2a}、Z_{1a}、Z_{1b}、及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)



(3)

(式中、 R_{3a} 、 R_{3b} 、 R_{3c} 、 R_{3d} 及び R_{3e} は、それぞれ独立して $SO_2 R_{3f}$ (R_{3f} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{3ff} である。(R_{3ff} は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、その他に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 NH_2 基、 NO_2 基、 $COOR_{3g}$ (R_{3g} はH原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す。)、アセトアミド基、OPh基、NHP h基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基を表し (Phはフェニル基を表す)、これらの基の少なくとも1つは $SO_2 R_{3f}$ である。 Z_{1a} は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、 m は0~8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{3a} 、 R_{3b} 、 R_{3c} 、 R_{3d} 、 R_{3e} 、 R_{3f} 、 R_{3ff} 、 R_{3g} 、 Z_{1a} 、 Z_{1b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化4】

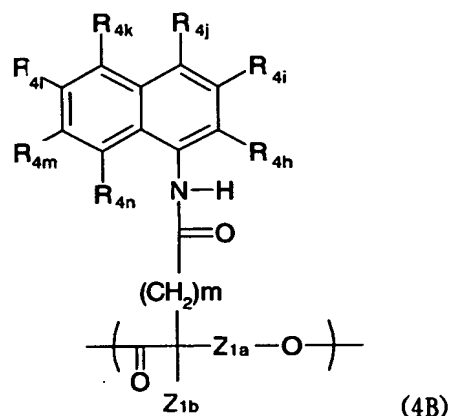


(4A)

(式中、 R_{4a} 、 R_{4b} 、 R_{4c} 、 R_{4d} 、 R_{4e} 、 R_{4f} 及び R_{4g} は、それぞれ独立して、 $SO_2 R_{40}$ (R_{40} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{40f} である。(R_{40f} は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 NH_2 基、 NO_2 基、 $COOR_{4p}$ (R_{4p} : H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHP h基、 CF_3 基、 C_2F_5 基また

は、 R_{40} である。 Z_{1a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。また、 m は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{4a} 、 R_{4b} 、 R_{4c} 、 R_{4d} 、 R_{4e} 、 R_{4f} 、 R_{4g} 、 R_{40} 、 R_{401} 、 R_{4p} 、 Z_{1a} 、及び Z_{1b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【化5】

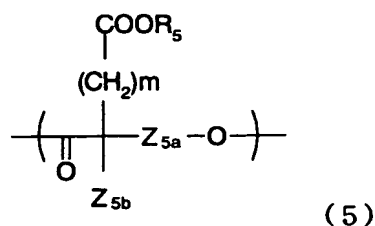


(式中、 R_{4h} 、 R_{4i} 、 R_{4j} 、 R_{4k} 、 R_{4l} 、 R_{4m} 及び R_{4n} は、それぞれ独立して、 $SO_2 R_{40}$ (R_{40} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{401} である。(R_{401} は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、OH基、 NH_2 基、 NO_2 基、 $COOR_{4p}$ (R_{4p} : H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPH基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基を表し (Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも一つは $SO_2 R_{40}$ である。また、 m は0～8から選ばれた整数である。 Z_{1a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 R_{4h} 、 R_{4i} 、 R_{4j} 、 R_{4k} 、 R_{4l} 、 R_{4m} 、 R_{4n} 、 R_{40} 、 R_{401} 、 R_{4p} 、 Z_{1a} 、 Z_{1b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項3】

化学式(5)で示すユニットを1ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

【化6】



(式中、 R_5 は、水素、塩を形成する基、または、 R_{5a} である。 R_{5a} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、あるいは、糖類を有する基である。 m は、0～8から選ばれる整数である。 Z_{5a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは

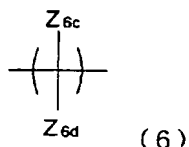
不飽和フェニル構造、フェニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{5b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 R_5 、 R_{5a} 、 Z_{5a} 、 Z_{5b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項4】

化学式(1)における Z_{1a} の直鎖アルキレン鎖構造が、下記(A)～(D)の何れかであることを特徴とする請求項(1)に記載のポリヒドロキシアルカノエート。

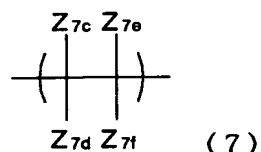
(A) 炭素数が1である場合、化学式(6)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{6c} 、 Z_{6d} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【化7】



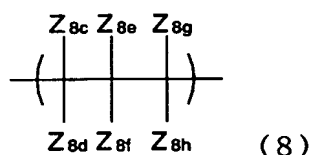
(B) 炭素数が2である場合、化学式(7)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{7c} 、 Z_{7d} 、 Z_{7e} 、 Z_{7f} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【化8】



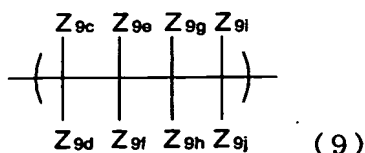
(C) 炭素数が3である場合、化学式(8)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{8c} 、 Z_{8d} 、 Z_{8e} 、 Z_{8f} 、 Z_{8g} 、 Z_{8h} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【化9】



(D) 炭素数が4である場合、化学式(9)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{9c} 、 Z_{9d} 、 Z_{9e} 、 Z_{9f} 、 Z_{9g} 、 Z_{9h} 、 Z_{9i} 、 Z_{9j} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【化10】

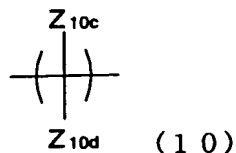


【請求項5】

化学式(5)における Z_{5a} の直鎖アルキレン鎖構造が、下記(A)～(D)の何れかであることを特徴とする請求項3に記載のポリヒドロキシアルカノエート。

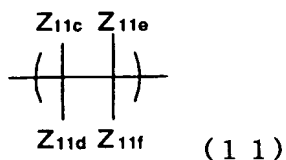
(A) 炭素数が1である場合、化学式(10)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{10c}、Z_{10d}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【化11】



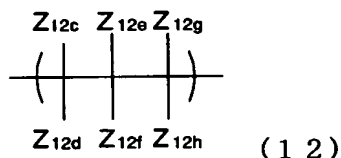
(B) 炭素数が2である場合、化学式(11)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{11c}、Z_{11d}、Z_{11e}、Z_{11f}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【化12】



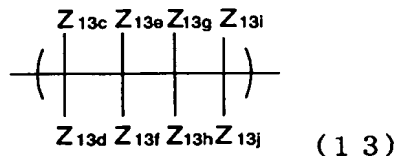
(C) 炭素数が3である場合、化学式(12)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{12c}、Z_{12d}、Z_{12e}、Z_{12f}、Z_{12g}、Z_{12h}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【化13】



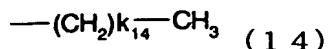
(D) 炭素数が4である場合、化学式(13)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{13c}、Z_{13d}、Z_{13e}、Z_{13f}、Z_{13g}、Z_{13h}、Z_{13i}、Z_{13j}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を含んでいるアルキル基である。

【化14】



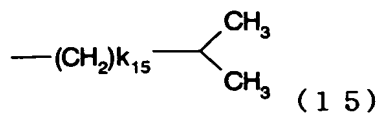
【請求項6】

化学式(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)に記載のZ_{6c}、Z_{6d}、Z_{7c}、Z_{7d}、Z_{7e}、Z_{7f}、Z_{8c}、Z_{8d}、Z_{8e}、Z_{8f}、Z_{8g}、Z_{8h}、Z_{9c}、Z_{9d}、Z_{9e}、Z_{9f}、Z_{9g}、Z_{9h}、Z_{9i}、Z_{9j}、Z_{10c}、Z_{10d}、Z_{11c}、Z_{11d}、Z_{11e}、Z_{11f}、Z_{12c}、Z_{12d}、Z_{12e}、Z_{12f}、Z_{12g}、Z_{12h}、Z_{13c}、Z_{13d}、Z_{13e}、Z_{13f}、Z_{13g}、Z_{13h}、Z_{13i}、Z_{13j}から選ばれる置換基で直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である場合、化学式(14)、(15)、(16)もしくは(17)で示される置換基であることを特徴とする、請求項4若しくは請求項5に記載のポリヒドロキシアルカノエート。



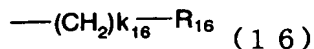
(式中、 k_{14} は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{14} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化 1 6】



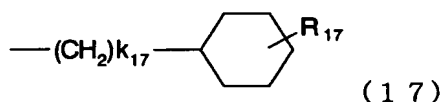
(式中、 k_{15} は0～7から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{15} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化 1 7】



(式中、 k_{16} は1～8から選ばれた整数である。 R_{16} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる置換基を表す。複数のユニットが存在する場合、 k_{16} および R_{16} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化 1 8】



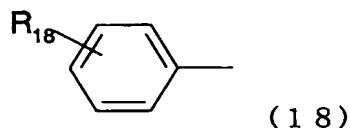
(式中、 R_{17} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{17} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k_{17} は0～8から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 k_{17} および R_{17} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項 7】

前記化学式(16)における R_{16} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基が、化学式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)及び(28)からなる残基群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載のポリヒドロキシアルカノエート。

ここで、化学式(18)は、

【化 1 9】

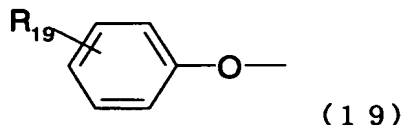


(式中、 R_{18} は芳香環への置換基を示し、 R_{18} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_{18a} (R_{18a} :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{18} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(19)は、

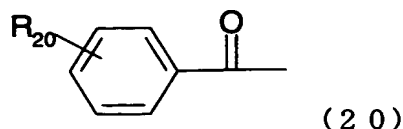
【化 2 0】



(式中、 R_{19} は芳香環への置換基を示し、 R_{19} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり

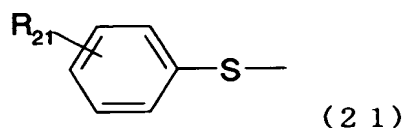
、複数のユニットがけはる場合、 R_{19} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(20)は、

【化21】



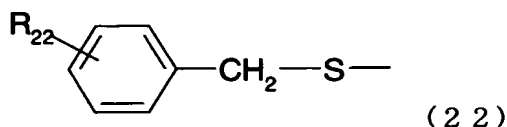
(式中、 R_{20} は芳香環への置換基を示し、 R_{20} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{20} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(21)は、

【化22】



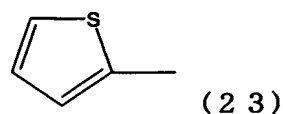
(式中、 R_{21} は芳香環への置換基を示し、 R_{21} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{21a}$ 、 SO_2R_{21b} (R_{21a} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{21b} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{21} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(22)は、

【化23】



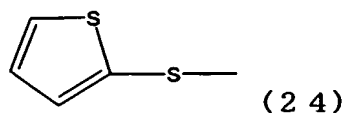
(式中、 R_{22} は芳香環への置換基を示し、 R_{22} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{22a}$ 、 SO_2R_{22b} (R_{22a} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{22b} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{22} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(23)は、

【化24】



で示される2-チエニル基であり、
化学式(24)は、

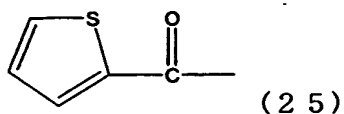
【化25】



で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(25)は、

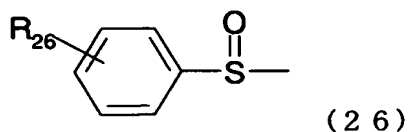
【化26】



で示される2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(26)は、

【化27】

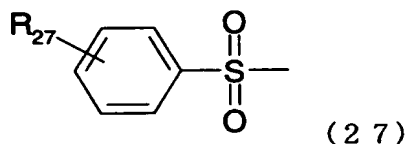


(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{26a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{26b}$ (R_{26a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{26b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(27)は、

【化28】

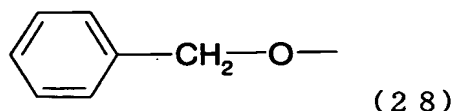


(式中、 R_{27} は芳香環への置換基を示し、 R_{27} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{27a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{27b}$ (R_{27a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{27b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(28)は、

【化29】

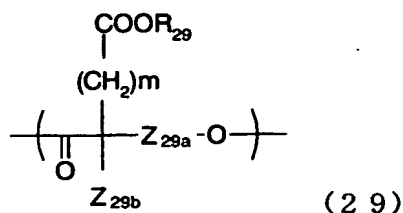


で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【請求項C】

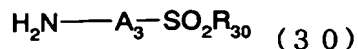
化学式(29)で示すユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートと、化学式(30)で示されるアミン化合物の少なくとも1種とを縮合反応させる工程を有することを特徴とする化学式(1)に示すユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートの製造方法。

【化30】



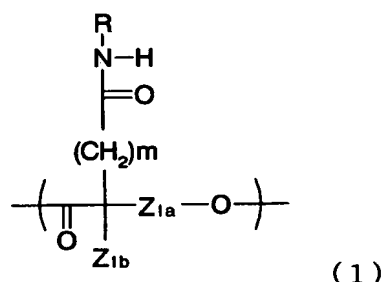
(式中、 R_{29} は、水素原子、ハロゲン原子、 ONa 、 OK または OR_{30a} である。また、 R_{30a} 及び A_3 はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 R_{29} 、 Z_{29a} 、 Z_{29b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化31】



(式中、 R_{30} は OH 、ハロゲン原子、 ONa 、 OK または OR_{30a} である。また、 R_{30a} 及び A_3 はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 R_{30} 、 R_{30a} 及び A_3 は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化32】

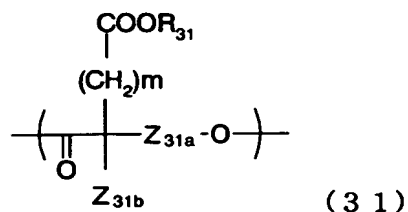


(式中、 R は $-A_1-SO_2R_1$ を表す。 R_1 は OH 、ハロゲン原子、 ONa 、 OK または OR_{1a} である。 R_{1a} 及び A_1 はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。 Z_{1a} は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、 m は0~8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 R 、 R_1 、 R_{1a} 、 A_1 、 Z_{1a} 、 Z_{1b} 、及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項9】

化学式(31)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを酸またはアルカリの存在下で加水分解する工程、或いは接触還元を含む水素化分解する工程を有することを特徴とする、化学式(32)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

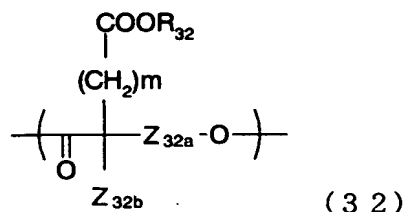
【化33】



(式中、 R_{31} は、炭素数1~12の直鎖または分岐状のアルキル基、アルキル基である。 Z_{31a} は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{31b}

1bは、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、mは0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、R₃₁、Z_{31a}、Z_{31b}及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【化34】

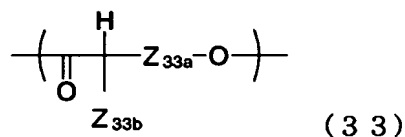


（式中、R₃₂は、水素、または、塩を形成する基である。Z_{32a}は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{32b}は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。mは0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、R₃₂、Z_{32a}、Z_{32b}及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項10】

化学式（33）で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と化学式（34）で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする、化学式（35）で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化35】



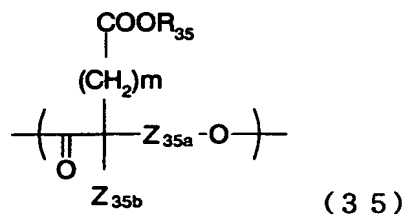
（式中、Z_{33a}は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{33b}は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。複数のユニットが存在する場合、Z_{33a}及びZ_{33b}は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【化36】



（式中、mは、0～8から選ばれる整数である。Xは、ハロゲン原子である。R₃₄は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アルキル基である。）

【化37】



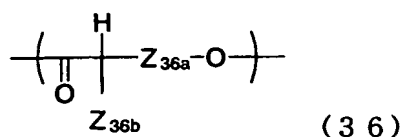
（式中、R₃₅は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アルキル基である。Z_{35a}は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造

、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{35b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{35} 、 Z_{35a} 、 Z_{35b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項11】

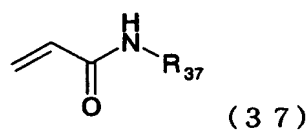
化学式(36)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(37)で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする化学式(38)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化38】



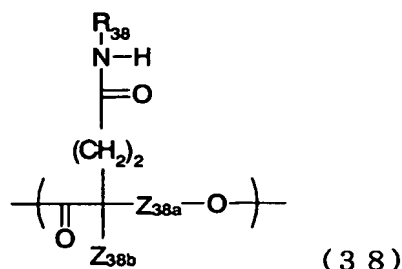
(式中、 Z_{36a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{36b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 Z_{36a} 及び Z_{36b} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化39】



(式中、 R_{37} は $-A_{37}-SO_2R_{37a}$ を表す。 R_{37a} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{37b} である。また、 R_{37b} 及び A_{37} はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 R_{37} 、 R_{37a} 、 R_{37b} 及び A_{37} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化40】



(式中、 R_{38} は $-A_{38}-SO_2R_{38a}$ を表す。 R_{38a} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{38b} である。 R_{38b} 及び A_{38} はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。 Z_{38a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{38b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 R_{38} 、 R_{38a} 、 R_{38b} 、 A_{38} 、 Z_{38a} 及び Z_{38b} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【発明の名称】 エステル基、カルボキシル基並びにスルホン酸基を有するポリヒドロキシアルカノエート並びにその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法に関する。

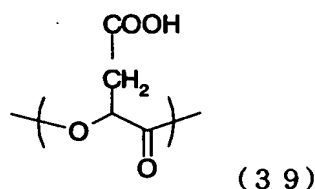
【背景技術】

【0002】

生分解性高分子材料は、医用材料やドラッグデリバリーシステム、環境適合性材料などに幅広く応用されている。近年は、これらに加え更に、新たな機能が要求されており、様々な研究が行われている。特に、ポリ乳酸に代表される、ポリヒドロキシアルカノエートについては、分子内に化学修飾可能な官能基を導入することが検討されており、カルボキシル基やビニル基などが導入された化合物について報告がある。例えば、側鎖にカルボキシル基を持つポリヒドロキシアルカノエートとしては、ポリリンゴ酸が知られている。このポリリンゴ酸のポリマーには、ポリマー形式の仕方により、化学式(39)、

【0003】

【化1】

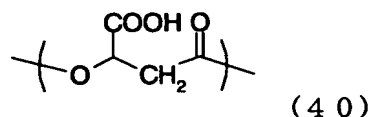


【0004】

で表される α タイプと、化学式(40)、

【0005】

【化2】

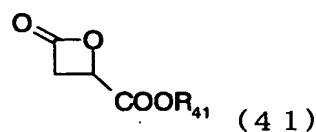


【0006】

で表される β タイプが知られている。このうち、 β タイプのポリリンゴ酸及びその共重合体については、米国特許第4265247号明細書(特許文献1)に、化学式(41)、

【0007】

【化3】

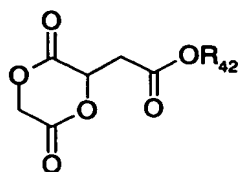


【0008】

(R_{41} : ベンジル基)

で表される β -マロラクトンのベンジルエステルを開環重合したポリマーが開示されている。また、 α タイプのポリリンゴ酸-グリコール酸共重合体、並びにグリコール酸をはじめとするその他のヒドロキシアルカン酸を含む共重合体については、特開平2-3415号公報(特許文献2)に、化学式(42)

【0009】



(42)

【0010】

(R₄₂は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基などの低級アルキル基およびベンジル基など)

で表される六員環ジエステルモノマーと環状ジエステルであるグリコリド及びラクチド、 ω -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環反応エステルであるラクトン類との共重合したポリマーが開示されている。

【0011】

また、側鎖にカルボキシル基持つポリヒドロキシアлкаノエートとしては、Macromolecules 2000, 33(13), 4619-4627 (非特許文献1) に7-オキソー4-オキセパノンカルボン酸エステルを開環重合することで側鎖にエステル基を有するポリマーを製造し、更にそのポリマーを水素化分解することで、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが製造されることについて開示されている。Biomacromolecules 2000, 1, 275 (非特許文献2) には、ポリ(ϵ -カプロラクトン) にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはクロロギ酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ(ϵ -カプロラクトン) の主鎖中にあるカルボニル基の α 位のメチレン基にベンジルオキシカルボニル基が導入されたポリマーが開示されている。Macromolecular Bioscience 2004, 4, 232 (非特許文献3) には、ポリ乳酸にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはプロモ酢酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ乳酸の主鎖中にあるカルボニル基の α 位のメチレン基に(ベンジルオキシカルボニル)メチル基が導入されたポリマーが開示されている。

側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアлкаノエートとしては、Polymeric Materials Science & Engineering 2002, 87, 254 (非特許文献4) に α -アリル(δ -バレロラクトン)を開環重合したポリマーが開示されている。また、同様に側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアлкаノエートとしては、Polymer Preprints 2002, 43(2), 727 (非特許文献5) に六員環ジエステルモノマーである3,6-ジアリル-1,4-ジオキササン-2,5-ジオンを開環重合したポリマーが開示されている。

【0012】

上記のように化学修飾可能な官能基を導入したポリヒドロキシアлкаノエートに機能性を付与する構造を導入し、新たな機能を持つポリマーについての報告がある。International Journal of Biological Macromolecules 25 (1999) 265 (非特許文献6) では、 α -リンゴ酸とグリコール酸の環状二量体の開環重合により、 α タイプのリンゴ酸とグリコール酸の共重合体を得、得られたポリマーを脱保護することで側鎖にカルボキシル基を有するポリエステルを得る。この側鎖のカルボキシル基にトリペプチドを化学修飾し、得られたポリマーについて、細胞接着性について評価した所、良好な結果が得られたとしている。

【特許文献1】米国特許第4265247号明細書

【特許文献2】特開平2-3415号公報

【非特許文献1】Macromolecules 2000, 33(13), 4619-4627

【非特許文献2】Biomacromolecules 2000, 1, 275

【非特許文献3】Macromolecular Bioscience 2004, 4, 232

【非特許文献4】Polymeric Materials Science & Engineering 2002, 87, 254

【非特許文献5】Polymer Preprints 2002, 43(2), 727

【非特許文献6】International Journal of Biological Macromolecules 25 (1999) 265

【発明の要約】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

以上のように分子内に反応性官能基であるカルボキシル基を有するユニットを導入し、その反応性官能基を化学修飾することで新たな機能性を付与することは可能ではあると考えられるが、その報告例は少ない。そこで本発明は、分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法、並びにその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

そこで本発明者らは、分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート、及びその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエートの開発をめざして鋭意研究を重ねてきた結果、以下に示す発明に至った。

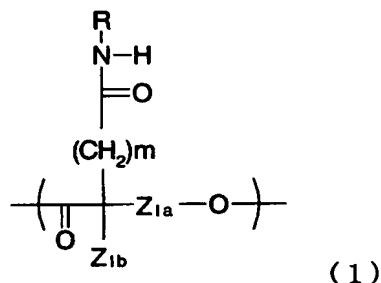
【0015】

本発明にかかるポリヒドロキシアルカノエートには以下に示すものが含まれる。

(1) 化学式(1)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート。

【0016】

【化5】

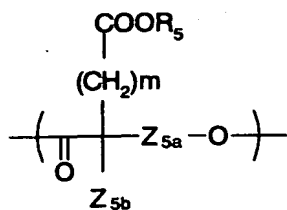


【0017】

(式中、Rは $-\text{A}_1-\text{SO}_2\text{R}_1$ を表す。R₁はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR_{1a}である。R_{1a}及びA₁はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。Z_{1a}は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{1b}は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、mは0~8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R、R₁、R_{1a}、A₁、Z_{1a}、Z_{1b}、及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(2) 化学式(5)で示すユニットを1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート

【0018】



(5)

【0019】

(式中、 R_5 は、水素、塩を形成する基、または、 R_{5a} である。 R_{5a} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、あるいは、糖類を有する基である。 m は、0～8から選ばれる整数である。 Z_{5a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{5b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 R_5 、 R_{5a} 、 Z_{5a} 、 Z_{5b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

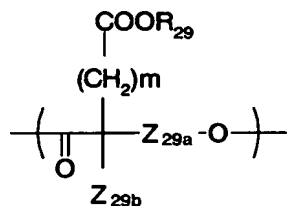
一方、本発明にかかるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法には以下の各方法が含まれる。

【0020】

(A) 化学式(29)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(30)で示されるアミン化合物の少なくとも1種とを縮合反応させる工程を有することを特徴とする化学式(1)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0021】

【化7】



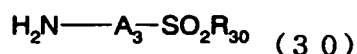
(29)

【0022】

(式中、 R_{29} は、水素、塩を形成する基である。 m は、0～8から選ばれる整数である。 Z_{29a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{29b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 R_{29} 、 Z_{29a} 、 Z_{29b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0023】

【化8】



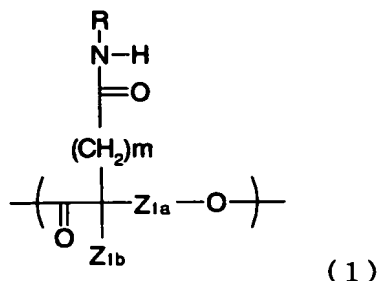
【0024】

(式中、 R_{30} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{30a} である。また、 R_{30a} 及び A_3 はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数

のユニットがけはる場合、R₃₀、R_{30a}及びR₃は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【0025】

【化9】



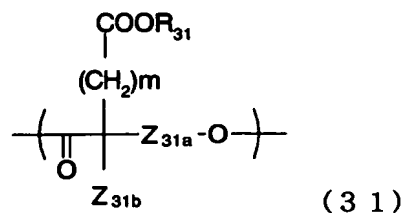
【0026】

(式中、Rは $-\text{A}_1-\text{SO}_2\text{R}_1$ を表す。R₁はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR_{1a}である。R_{1a}及びA₁はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。Z_{1a}は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{1b}は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R、R₁、R_{1a}、A₁、Z_{1a}、Z_{1b}、及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(B) 化学式(31)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを酸またはアルカリの存在下で加水分解する或いは接触還元を含む水素化分解する工程を有することを特徴とする、化学式(32)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0027】

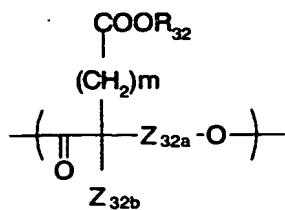
【化10】



【0028】

(式中、R₃₁は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アルキル基である。Z_{31a}は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{31b}は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、mは0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、R₃₁、Z_{31a}、Z_{31b}及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0029】



(32)

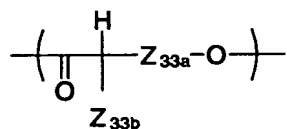
【0030】

(式中、 R_{32} は、水素、または、塩を形成する基である。 Z_{32a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{32b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{32} 、 Z_{32a} 、 Z_{32b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(c) 化学式(33)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と化学式(34)で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする、化学式(35)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0031】

【化12】



(33)

【0032】

(式中、 Z_{33a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{33b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 Z_{33a} 及び Z_{33b} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0033】

【化13】

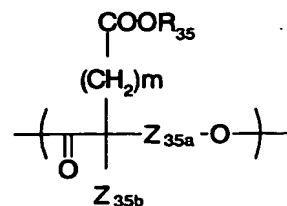


【0034】

(式中、 m は、0～8から選ばれる整数である。 X は、ハロゲン原子である。 R_{34} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。)

【0035】

【化14】



(35)

【0036】

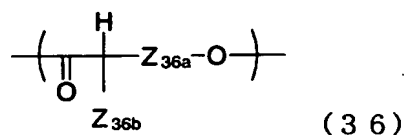
(式中、 R_{35} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。 Z_{35a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なく

こもーは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、フェニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{35b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{35} 、 Z_{35a} 、 Z_{35b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(D) 化学式(36)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(37)で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする化学式(38)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0037】

【化15】

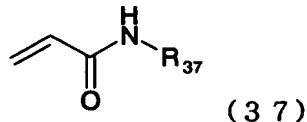


【0038】

(式中、 Z_{36a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{36b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 Z_{36a} 及び Z_{36b} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0039】

【化16】

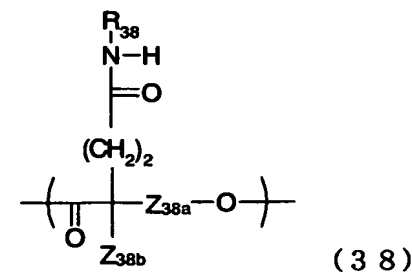


【0040】

(式中、 R_{37} は $\text{---A}_{37}\text{---SO}_2\text{R}_{37a}$ を表す。 R_{37a} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR $_{37b}$ である。また、 R_{37b} 及び A_{37} はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 R_{37} 、 R_{37a} 、 R_{37b} 及び A_{37} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0041】

【化17】



【0042】

(式中、 R_{38} は $\text{---A}_{38}\text{---SO}_2\text{R}_{38a}$ を表す。 R_{38a} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR $_{38b}$ である。 R_{38b} 及び A_{38} はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。 Z_{38a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキ

レン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{38b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 R_{38} 、 R_{38a} 、 R_{38b} 、 A_{38} 、 Z_{38a} 及び Z_{38} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【発明の効果】

【0043】

本発明によれば、分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法、並びにその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法を提供することができる。

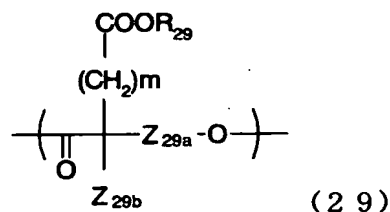
【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

以下に本発明の内容を述べる。本発明で目的とする化学式(1)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として用いる化学式(29)で表されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(30)で示すアミノスルホン酸化合物の少なくとも1種との反応で製造できる。

【0045】

【化18】

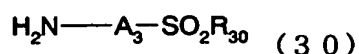


【0046】

(式中、 R_{29} は、水素、塩を形成する基である。 m は、0～8から選ばれる整数である。 Z_{29a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{29b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 R_{29} 、 Z_{29a} 、 Z_{29b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0047】

【化19】



【0048】

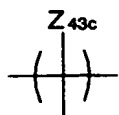
(式中、 R_{30} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{30a} である。また、 R_{30a} 及び A_3 はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる(なお、 R_{30a} はこれらから選択された構造を有する一価の基であり、 A_3 はこれらから選択された構造を有する二価の基である)。複数のユニットが存在する場合、 R_{30} 、 R_{30a} 及び A_3 は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

好ましくは、本発明に用いられる化学式(29)で示される化合物における Z_{29} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基であることが好ましい。好ましくは、 Z_{29} の直鎖アルキレン鎖構造が、下記(A)～(D)の何れかから選ばれる。

(A) 炭素数が1である場合、化学式(43)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{43c}、Z_{43d}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0049】

【化20】



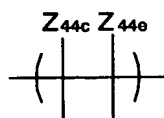
Z_{43d} (43)

【0050】

(B) 炭素数が2である場合、化学式(44)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{44c}、Z_{44d}、Z_{44e}、Z_{44f}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0051】

【化21】



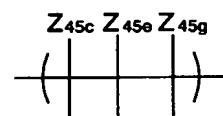
Z_{44d} Z_{44f} (44)

【0052】

(C) 炭素数が3である場合、化学式(45)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{45c}、Z_{45d}、Z_{45e}、Z_{45f}、Z_{45g}、Z_{45h}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0053】

【化22】



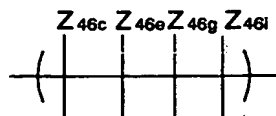
Z_{45d} Z_{45f} Z_{45h} (45)

【0054】

(D) 炭素数が4である場合、化学式(46)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{46c}、Z_{46d}、Z_{46e}、Z_{46f}、Z_{46g}、Z_{46h}、Z_{46i}、Z_{46j}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0055】

【化23】



Z_{46d} Z_{46f} Z_{46h} Z_{46j} (46)

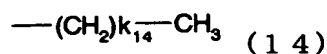
【0056】

より好ましくは、上記化学式(43)、(44)、(45)、(46)に記載のZ_{43c}、Z_{43d}、Z_{44c}、Z_{44d}、Z_{44e}、Z_{44f}、Z_{45c}、Z_{45d}、Z_{45e}、Z_{45f}、Z_{45g}、Z_{45h}、Z_{46c}、Z_{46d}、Z_{46e}、Z_{46f}、Z_{46g}、Z_{46h}、Z_{46i}、Z_{46j}から選ばれる置換基のうち、直鎖または分岐状のアル

アル基、或いは不飽和フェニル構造、フェニル構造、シクロヘキシル構造のいずれかを有する残基を有するアルキル基である場合、化学式(14)、(15)、(16)もしくは(17)で示される置換基から選ばれる。

【0057】

【化24】

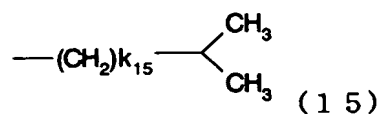


【0058】

(式中、 k_{14} は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{14} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0059】

【化25】

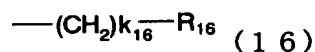


【0060】

(式中、 k_{15} は0～7から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{15} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0061】

【化26】

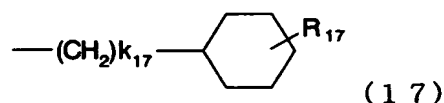


【0062】

(式中、 k_{16} は1～8から選ばれた整数である。 R_{16} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる置換基を表す。複数のユニットが存在する場合、 k_{16} および R_{16} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0063】

【化27】



【0064】

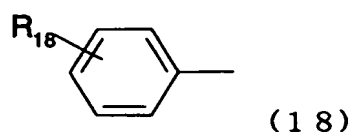
(式中、 R_{17} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{17} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k_{17} は0～8から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 k_{17} および R_{17} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

また、前記化学式(16)における R_{16} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基は、化学式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)及び(28)からなる残基群より選ばれる。

ここで、化学式(18)は、

【0065】

【化28】



【0066】

(式中、 R_{18} は芳香環への置換基を示し、 R_{18} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_{18a} (R_{18a} :H原子、Na原子

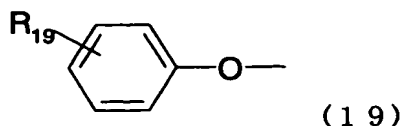
、R₁₈のいずれかを表す)、C₁F₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基の、複数のユニットが存在する場合、R₁₈は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(19)は、

【0067】

【化29】



【0068】

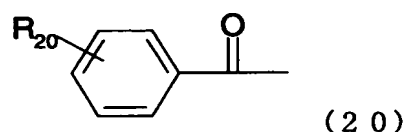
(式中、R₁₉は芳香環への置換基を示し、R₁₉はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、SCH₃基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₁₉は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(20)は、

【0069】

【化30】



【0070】

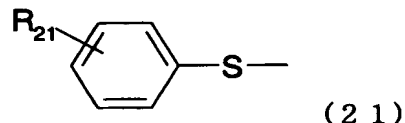
(式中、R₂₀は芳香環への置換基を示し、R₂₀はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、複数のユニットが存在する場合、R₂₀は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(21)は、

【0071】

【化31】



【0072】

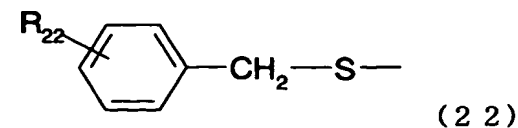
(式中、R₂₁は芳香環への置換基を示し、R₂₁はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR_{21a}、SO₂R_{21b} (R_{21a}:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R_{21b}:CH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₂₁は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(22)は、

【0073】

【化32】



【0074】

(式中、R₂₂は芳香環への置換基を示し、R₂₂はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂

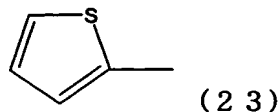
基、 COOR_{22a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{22b}$ (R_{22a} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{22b} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{22} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(23)は、

【0075】

【化33】



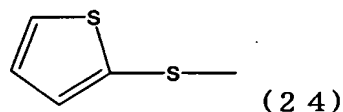
【0076】

で示される2-チエニル基であり、

化学式(24)は、

【0077】

【化34】



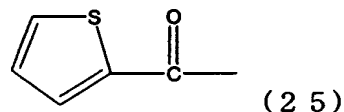
【0078】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(25)は、

【0079】

【化35】



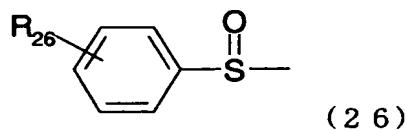
【0080】

で示される2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(26)は、

【0081】

【化36】



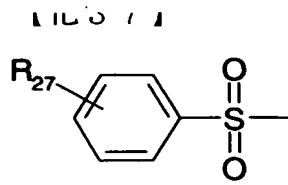
【0082】

(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{26a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{26b}$ (R_{26a} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{26b} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(27)は、

【0083】



(27)

【0084】

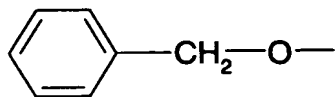
(式中、 R_{27} は芳香環への置換基を示し、 R_{27} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{27a}$ 、 SO_2R_{27b} (R_{27a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{27b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(28)は、

【0085】

【化38】



(28)

【0086】

で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【0087】

一方、本発明に用いられる化学式(30)で示される化合物において、 R_{30a} は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、あるいは、置換または未置換のフェニル基であることが好ましい。

【0088】

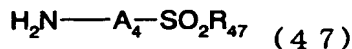
A_3 は $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐状の置換または未置換のアルキレン基、置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフタレン基、あるいは、置換または未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造を有する基であることが好ましい。 A_3 が環構造の場合、未置換の環がさらに縮合してもよい。また、複数のユニットが存在する場合、 R_{30} 、 R_{30a} 及び A_3 は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。

【0089】

A_3 が直鎖の置換または未置換のアルキレン基の場合は、下記の化学式(47)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0090】

【化39】



【0091】

(式中、 R_{47} は、OH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{47a} である。 R_{47a} は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、あるいは、置換または未置換のフェニル基である。 A_4 は $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐状の置換または未置換のアルキレン基であり、この置換基として、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基などが置換されていてもよい。)

化学式(47)で示される化合物としては、2-アミノエタンスルホン酸(タウリン)、3-アミノプロパンスルホン酸、4-アミノブタンスルホン酸、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸や、そのアルカリ金属塩、エステル化物があげられる。

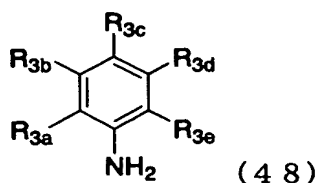
【0092】

A_3 が、置換または未置換のフェニレン基の場合は、下記の化学式(48)で表される

ノミノヘルホン酸化合物が与えられる。

【0093】

【化40】



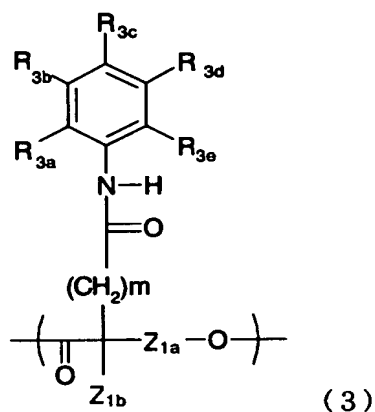
【0094】

(式中、 R_{3a} 、 R_{3b} 、 R_{3c} 、 R_{3d} 及び R_{3e} は、それぞれ独立して、 $SO_2 R_{3f}$ (R_{3f} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{3ff} である。 $(R_{3ff}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 NH_2 基、 NO_2 基、 $COOR_{3g}$ (R_{3g} はH原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基を表し、(Phはフェニル基を表す)、これらの基の少なくとも1つが $SO_2 R_{3f}$ である。)

化学式(48)で示される化合物を用いて化学式(3)で示すユニットを1以上有するポリヒドロキシアルカノエートを得ることができる。

【0095】

【化41】



【0096】

(式中、 R_{3a} 、 R_{3b} 、 R_{3c} 、 R_{3d} 及び R_{3e} は、それぞれ独立して $SO_2 R_{3f}$ (R_{3f} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{3ff} である。 $(R_{3ff}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、その他に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 NH_2 基、 NO_2 基、 $COOR_{3g}$ (R_{3g} はH原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す。)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基を表し(P hはフェニル基を表す)、これらの基の少なくとも1つは $SO_2 R_{3f}$ である。 Z_{1a} は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、mは0~8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{3a} 、 R_{3b} 、 R_{3c} 、 R_{3d} 、 R_{3e} 、 R_{3f} 、 R_{3ff} 、 R_{3g} 、 Z_{1a} 、 Z_{1b} 及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

化学式(48)で示される化合物としては、p-アミノベンゼンスルホン酸(スルファ

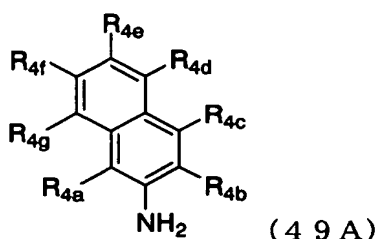
ール酸、*m*-アミノベンゼンカルボン酸、*o*-アミノベンゼンカルボン酸、*m*-トルイジン-4-スルホン酸、*o*-トルイジン-4-スルホン酸ナトリウム塩、*p*-トルイジン-2-スルホン酸、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸、*o*-アニシジン-5-スルホン酸、*p*-アニシジン-3-スルホン酸、3-ニトロアニリン-4-スルホン酸、2-ニトロアニリン-4-スルホン酸ナトリウム塩、4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム塩、1,5-ジニトロアニリン-4-スルホン酸、2-アミノフェノール-4-ヒドロキシ-5-ニトロベンゼンカルボン酸、2,4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸ナトリウム塩、2,4-ジメチルアニリン-6-スルホン酸、3,4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸、4-イソプロピルアニリン-6-スルホン酸、4-トリフルオロメチルアニリン-6-スルホン酸、3-カルボキシ-4-ヒドロキシアニリン-5-スルホン酸、4-カルボキシアニリン-6-スルホン酸、およびそのアルカリ金属塩、エステル化合物等が挙げられる。

【0097】

A₃ が、置換または未置換のナフタレン基の場合は、下記の化学式(49A)又は化学式(49B)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0098】

【化42】

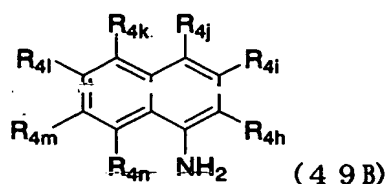


【0099】

(式中、R_{4a}、R_{4b}、R_{4c}、R_{4d}、R_{4e}、R_{4f}及びR_{4g}は、それぞれ独立して、SO₂R₄₀(R₄₀はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR₄₀₁である。(R₄₀₁は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH₂基、NO₂基、COOR_{4p}(R_{4p}:H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基を表し(Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つはSO₂R₄₀である。)

【0100】

【化43】



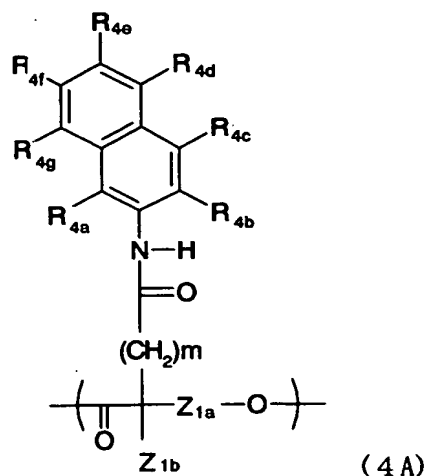
【0101】

(式中、R_{4h}、R_{4i}、R_{4j}、R_{4k}、R_{4l}、R_{4m}及びR_{4n}は、それぞれ独立して、SO₂R₄₀(R₄₀はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR₄₀₁である。(R₄₀₁は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH₂基、NO₂基、COOR_{4p}(R_{4p}:H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基を表し(Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも一つはSO₂R₄₀である。)

化式(4A)または(4B)に示される化合物を用いることにより化式(4A)または(4B)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエートを得ることができる。

【0102】

【化44】

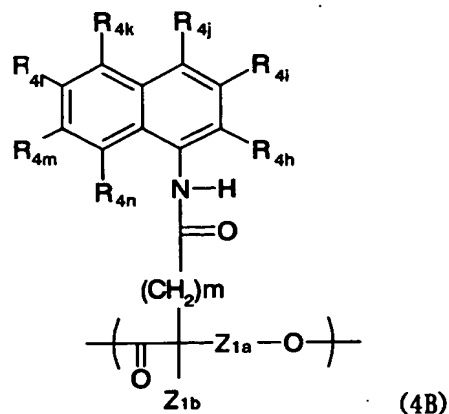


【0103】

(式中、 R_{4a} 、 R_{4b} 、 R_{4c} 、 R_{4d} 、 R_{4e} 、 R_{4f} 及び R_{4g} は、それぞれ独立して、 SO_2R_{40} (R_{40} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{401} である。 $(R_{401}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 NH_2 基、 NO_2 基、 $COOR_{4p}$ (R_{4p} : H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHP h基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基を表し(P hはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つは SO_2R_{40} である。 Z_{1a} は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{1b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、 m は0~8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{4a} 、 R_{4b} 、 R_{4c} 、 R_{4d} 、 R_{4e} 、 R_{4f} 、 R_{4g} 、 R_{40} 、 R_{401} 、 R_{4p} 、 m 、 Z_{1a} 、 Z_{1b} 及び n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0104】

【化45】



【0105】

(式中、 R_{4h} 、 R_{4i} 、 R_{4j} 、 R_{4k} 、 R_{4l} 、 R_{4m} 及び R_{4n} は、それぞれ独立して、 SO_2R

40 (R₄₀はH、ハロゲン原子、OH基、NH₂基、NO₂基、OR₄₀またはOR₄₀である。(R₄₀は直鎖または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH₂基、NO₂基、COOR₄₀ (R₄₀: H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基を表し (Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも一つはSO₂R₄₀である。また、mは0~8から選ばれた整数である。Z_{1a}は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{1b}は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、R_{40a}、R_{40b}、R_{40c}、R_{40d}、R_{40e}、R_{40f}、R_{40g}、R_{40h}、R_{40i}、R_{40j}、R_{40k}、R_{40l}、R_{40m}、R_{40n}、R_{40o}、R_{40p}、Z_{1a}、Z_{1b}及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

化学式(49A)または(49B)で示される化合物としては、1-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸、2-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸、1-ナフチルアミン-2-エトキシ-6-スルホン酸、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、6-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸、1-アミノ-8-ナフトール-2, 4-スルホン酸-ナトリウム塩、1-アミノ-8-ナフトール-3, 6-スルホン酸-ナトリウム塩など、スルホン酸、またはそのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

【0106】

A₃が置換または未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造を有する基の場合は、複素環として、ピリジン環、ピペラジン環、フラン環、チオール環などのいずれでもよい。化合物としては、2-アミノピリジン-6-スルホン酸、2-アミノピペラジン-6-スルホン酸など、スルホン酸、またはそのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

【0107】

スルホン酸エステルの場合のスルホン酸とエステル結合している基としては、上記のとおり置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、置換または未置換の複素環構造を有する基などがあげられる。更に、直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基などが好ましい。エステル化の容易さなどの点から、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OC₃H₇、OC₄H₉、OCH(CH₃)₂、OCH₂C(CH₃)₃、OC(CH₃)₃などがさらに好ましい。

【0108】

(化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートの製造方法)

本発明における化学式(29)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(30)で示すアミノスルホン酸化合物との反応について詳しく述べる。

【0109】

本発明に用いられる化学式(30)に示す化合物の使用量は、出発原料として用いる化学式(29)に示すユニットに対して、0.1~50.0倍モル、好ましくは、1.0~20.0倍モルの範囲である。

【0110】

本発明のカルボン酸とアミンからアミド結合を生成する方法としては、加熱脱水による縮合反応などがある。特に、ポリマー主鎖のエステル結合が切断されないようなマイルドな反応条件という点から、カルボン酸部分を活性化剤で活性化させ、活性アシル中間体を生成させてから、アミンと反応させる方法が有効である。活性アシル中間体として、酸ハロゲン化物、酸無水物、活性エステルなどがあげられる。特に、縮合剤を使用し、同一反応場中でアミド結合を形成する方法が、生産プロセスの簡略化という点からは好ましい。必要ならば、一旦、酸ハロゲン化物として単離してから、アミンとの縮合反応を行うこと

で可能である。

【0111】

用いられる縮合剤としては、芳香族ポリアミドの重縮合に使用されるリン酸系縮合剤、ペプチド合成に使用されるカルボジイミド系縮合剤、酸塩化物系縮合剤などを化学式(30)と(29)の化合物の組み合わせにより、適宜選択することが可能である。

【0112】

リン酸系縮合剤としては、亜リン酸エステル系縮合剤、リン塩化物系縮合剤、リン酸無水物系縮合剤、リン酸エステル系縮合剤、リン酸アミド系縮合剤、などがあげられる。本発明の反応では、亜リン酸エステル等の縮合剤を用いることが可能である。この際使用される亜リン酸エステル類としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-*o*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-トリル、亜リン酸トリ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸トリ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-クロロフェニル、亜リン酸トリ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル等が挙げられる。中でも、亜リン酸トリフェニルが好ましく用いられる。また、ポリマーの溶解性、反応性などの向上のために、リチウムクロライド、塩化カルシウムなどの金属塩を添加してもよい。

【0113】

カルボジイミド系縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、*N*-エチル-*N'*-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド(EDC=WSC I)、ジイソプロピルカルボジイミド(DIPC)、などがあげられる。DCCあるいは、WSC Iと、*N*-ヒドロキシスクシンイミド(HONSu)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBT)、あるいは3-ヒドロキシ-4-オキソ-3,4-ジヒドロ-1,2,3-ベンゾトリアジン(HOObt)などと組み合わせて用いてもよい。

【0114】

縮合剤の使用量は、化学式(29)に示すユニットに対して、0.1~50倍モル、好ましくは、1~20倍モルの範囲である。

【0115】

本発明の反応では、必要に応じ、溶媒を使用することができる。使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミドなどの非プロトン性極性溶媒類、ピリジン、ピコリンなどのピリジン誘導体、*N*-メチルピロリドンなどが挙げられる。特に好ましくは、ピリジン、*N*-メチルピロリドンなどが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、塩基の種類、反応条件等に応じて適宜定め得る。

【0116】

本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は-20℃~溶媒の沸点の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。

【0117】

本発明の方法において、反応時間は、通常、1~48時間の範囲である。特に、1~10時間が好ましい。

【0118】

本発明において、このようにして生成した化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含む反応液からの目的とするポリヒドロキシアルカノエートの回収、精製は、常法である蒸留などにより可能である。または、水、メタノール及びエタノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等の溶媒を反応液と均一に混合し、目的とする化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを沈殿させることにより、回収することができ

る。ここで得られた化学式(1)にホウ酸エステルを有するポリヒドロキシアルカノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒を用いて再沈殿する方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。

本発明の別の製造方法として、化学式(1)中のR部分が $-A_1-SO_3H$ の場合、アミンとの縮合反応後にメチルエステル化剤を用いて、化学式(1)中のR部分を $-A_1-SO_3CH_3$ にメチルエステル化を行う方法がある。メチルエステル化剤としては、ガスクロマトグラフィー分析における脂肪酸のメチルエステル化に用いられているものを利用することができる。メチルエステル化法としては、酸触媒法である塩酸-メタノール法、三フッ化ホウ素-メタノール法、硫酸-メタノール法は、ナトリウムメトキシド法、テトラメチルゲアニジン法、トリメチルシリルジアゾメタン法などの塩基触媒法などがあげられる。中でも、温和な条件下でメチル化ができるのでトリメチルシリルジアゾメタン法が好ましい。

【0119】

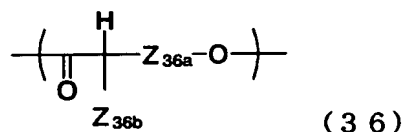
本発明の反応で使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。特に好ましくは、ハロゲン化炭化水素類などが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、反応条件等に応じて適宜定め得る。本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤、試薬に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。

【0120】

また、本発明では、化学式(36)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(37)で示す化合物とを反応させる工程を経ることにより化学式(38)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することができる。

【0121】

【化46】

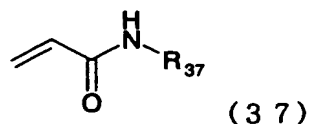


【0122】

(式中、 Z_{36a} は、炭素数が1~4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{36b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 Z_{36a} 及び Z_{36b} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0123】

【化47】



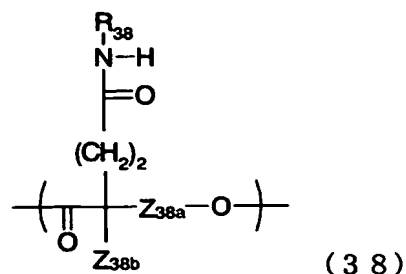
【0124】

(式中、 R_{37} は $-A_{37}-SO_2R_{37a}$ を表す。 R_{37a} はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは OR_{37b} である。また、 R_{37b} 及び A_{37} はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 R_{37} 、 R_{37a} 、 R_{37b}

及びA₃₇は、骨格に独立して上記の意味を表す。）

【0125】

【化48】



【0126】

(式中、R₃₈は—A₃₈—SO₂R_{38a}を表す。R_{38a}はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR_{38b}である。R_{38b}及びA₃₈はそれぞれ独立して置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。Z_{38a}は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。Z_{38b}は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、R₃₈、R_{38a}、R_{38b}、A₃₈、Z_{38a}及びZ_{38b}は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

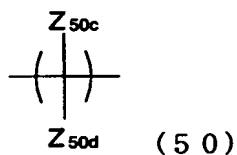
好ましくは、本発明に用いられる化学式(36)及び化学式(38)で示される化合物におけるZ_{36a}及びZ_{38a}は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基により、任意に置換されていることが好ましい。好ましくは、Z_{36a}の直鎖アルキレン鎖構造が、下記(A)～(D)の何れかから選ばれる。

【0127】

(A)炭素数が1である場合、化学式(50)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{50c}、Z_{50d}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0128】

【化49】

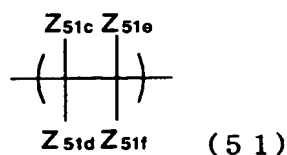


【0129】

(B)炭素数が2である場合、化学式(51)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{51c}、Z_{51d}、Z_{51e}、Z_{51f}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0130】

【化50】

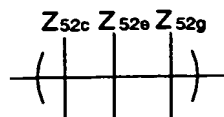


【 0 1 3 1 】

(C) 炭素数が3である場合、化学式(52)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{52c}、Z_{52d}、Z_{52e}、Z_{52f}、Z_{52g}、Z_{52h}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【 0 1 3 2 】

【化51】



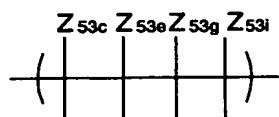
Z_{52d} Z_{52f} Z_{52h} (52)

【 0 1 3 3 】

(D) 炭素数が4である場合、化学式(53)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z_{53c}、Z_{53d}、Z_{53e}、Z_{53f}、Z_{53g}、Z_{53h}、Z_{53i}、Z_{53j}のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【 0 1 3 4 】

【化52】



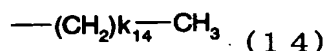
Z_{53d} Z_{53f} Z_{53h} Z_{53j} (53)

【 0 1 3 5 】

更に好ましくは、上記化学式(50)、(51)、(52)、(53)に記載のZ_{50c}、Z_{50d}、Z_{51c}、Z_{51d}、Z_{51e}、Z_{51f}、Z_{52c}、Z_{52d}、Z_{52e}、Z_{52f}、Z_{52g}、Z_{52h}、Z_{53c}、Z_{53d}、Z_{53e}、Z_{53f}、Z_{53g}、Z_{53h}、Z_{53i}、Z_{53j}から選ばれる置換基で直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である場合、化学式(14)、(15)、(16)もしくは(17)で示される置換基から選ばれる。

【 0 1 3 6 】

【化53】

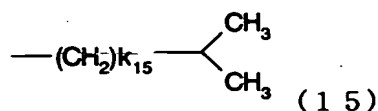


【 0 1 3 7 】

(式中、k₁₄は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、k₁₄は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 1 3 8 】

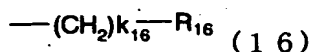
【化54】



【 0 1 3 9 】

(式中、k₁₅は0～7から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、k₁₅は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 1 4 0 】

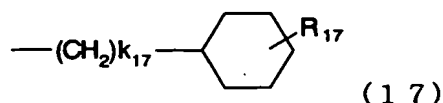


【0141】

(式中、 k_{16} は1～8から選ばれた整数である。 R_{16} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる置換基を表す。複数のユニットが存在する場合、 k_{16} および R_{16} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0142】

【化56】



【0143】

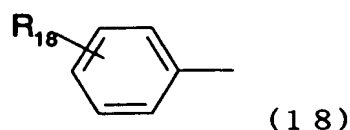
(式中、 R_{17} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{17} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k_{17} は0～8から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 k_{17} および R_{17} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

また、前記化学式(16)における R_{16} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基は、化学式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)及び(28)からなる残基群より選ばれる。

ここで、化学式(18)は、

【0144】

【化57】



【0145】

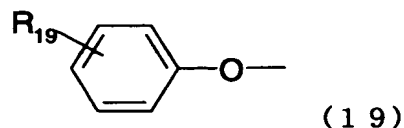
(式中、 R_{18} は芳香環への置換基を示し、 R_{18} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_{18a} (R_{18a} :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{18} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(19)は、

【0146】

【化58】



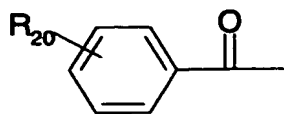
【0147】

(式中、 R_{19} は芳香環への置換基を示し、 R_{19} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{19} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(20)は、

【0148】



(20)

【0149】

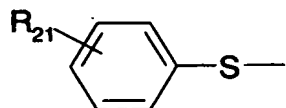
(式中、 R_{20} は芳香環への置換基を示し、 R_{20} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{20} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(21)は、

【0150】

【化60】



(21)

【0151】

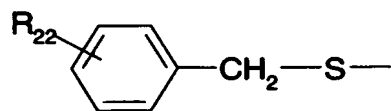
(式中、 R_{21} は芳香環への置換基を示し、 R_{21} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{21a}$ 、 SO_2R_{21b} (R_{21a} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{21b} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{21} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(22)は、

【0152】

【化61】



(22)

【0153】

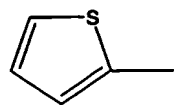
(式中、 R_{22} は芳香環への置換基を示し、 R_{22} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{22a}$ 、 SO_2R_{22b} (R_{22a} : H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{22b} : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{22} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(23)は、

【0154】

【化62】



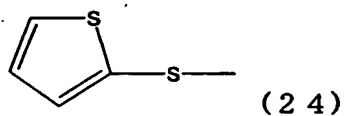
(23)

【0155】

で示される2-チエニル基であり、

化学式(24)は、

【0156】

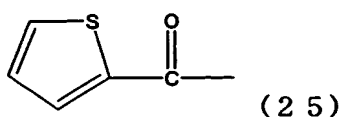


【 0 1 5 7 】

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、
化学式(25)は、

【 0 1 5 8 】

【化64】

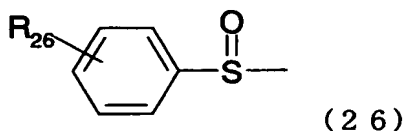


【 0 1 5 9 】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(26)は、

【 0 1 6 0 】

【化65】



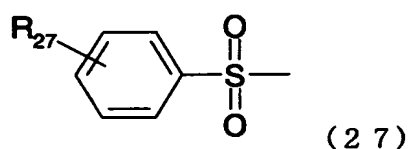
【 0 1 6 1 】

(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{26a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{26b}$ (R_{26a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{26b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(27)は、

【 0 1 6 2 】

【化66】

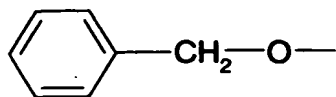


【 0 1 6 3 】

(式中、 R_{27} は芳香環への置換基を示し、 R_{27} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{27a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{27b}$ (R_{27a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{27b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、
化学式(28)は、

【 0 1 6 4 】



(28)

【0165】

で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【0166】

一方、本発明に用いられる化学式(37)で示される化合物としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸や、そのアルカリ金属塩、そのエステル化物があげられる。

(化学式(38)に示すポリヒドロキシアルカノエートの製造方法)

本発明における化学式(36)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(37)で示す化合物との反応について詳しく述べる。

【0167】

本発明は、ポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある α -メチレンもしくは α -メチンに、化学式(37)で示される化合物をマイケル付加反応することで達成される。具体的には、マイケル付加の反応条件下で、化学式(36)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(36)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートのポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある α -メチレンもしくは α -メチンをアニオン形成できる塩基とを反応させ、引き続き、化学式(37)で示す化合物とを反応させることにより達成される。また、本発明において、用いる化学式(37)で示す化合物の使用量は、化学式(36)に示すユニットに対して0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

【0168】

本発明の反応で使用される溶媒は、反応に不活性な溶媒であり、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、リグロイン又は石油エーテルのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン又はキシレンのような芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類；あるいは、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジノン又はヘキサメチルホスホロトリアミドのようなアミド類であり、好ましくは、テトラヒドロフランである。

【0169】

反応は塩基の存在下で行われる。使用される塩基としては、メチルリチウム、ブチルリチウムのようなアルキルリチウム類；リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドのようなアルカリ金属ジシラジド類；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミドのようなリチウムアミド類であり、好ましくはリチウムジイソプロピルアミドである。また、本発明における塩基の使用量は、化学式(36)に示すユニットに対して、0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

【0170】

本発明の方法において、反応温度は、通常-78℃~40℃であり、好ましくは-78℃~30℃である。

本発明の方法において、反応時間は通常、通常10分間~24時間の範囲である。特に、10分間~4時間が好ましい。

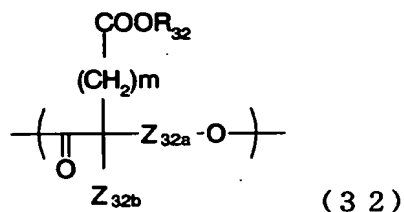
【0171】

また、本発明の化学式(5)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(32)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発

原料として化学式(51)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、そのポリヒドロキシアルカノエートのその側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により製造できる。

【0172】

【化68】

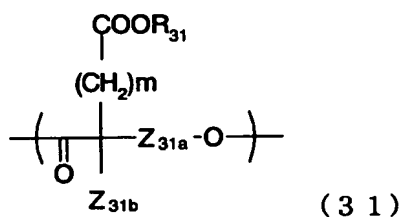


【0173】

(式中、 R_{32} は、水素、または、塩を形成する基である。 Z_{32a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{32b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{32} 、 Z_{32a} 、 Z_{32b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0174】

【化69】



【0175】

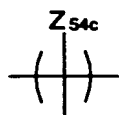
(式中、 R_{31} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。 Z_{31a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{31b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。また、 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{31} 、 Z_{31a} 、 Z_{31b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

好ましくは、本発明に用いられる化学式(31)及び(32)で示される化合物において、 Z_{31a} 及び Z_{32a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基により、任意に置換されていることが好ましい。好ましくは、 Z_{31a} 及び Z_{32a} の直鎖アルキレン鎖構造が、下記(A)～(D)の何れかから選ばれる。

【0176】

(A) 炭素数が1である場合、化学式(54)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{54c} 、 Z_{54d} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0177】



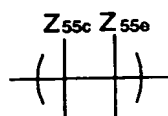
Z54d (54)

【0178】

(B) 炭素数が2である場合、化学式(55)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z55c、Z55d、Z55e、Z55fのうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0179】

【化71】



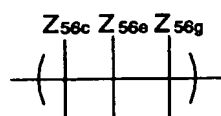
Z55d Z55f (55)

【0180】

(C) 炭素数が3である場合、化学式(56)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z56c、Z56d、Z56e、Z56f、Z56g、Z56hのうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0181】

【化72】



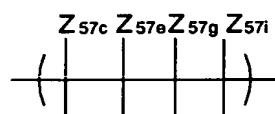
Z56d Z56f Z56h (56)

【0182】

(D) 炭素数が4である場合、化学式(57)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z57c、Z57d、Z57e、Z57f、Z57g、Z57h、Z57i、Z57jのうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかをを有する残基を有するアルキル基である。

【0183】

【化73】

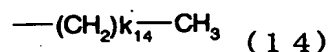


Z57d Z57f Z57h Z57j (57)

【0184】

更に好ましくは、上記化学式(54)、(55)、(56)、(57)に記載のZ54c、Z54d、Z55c、Z55d、Z55e、Z55f、Z56c、Z56d、Z56e、Z56f、Z56g、Z56h、Z57c、Z57d、Z57e、Z57f、Z57g、Z57h、Z57i、Z57jから選ばれる置換基で直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかをを有する残基を有するアルキル基である場合、化学式(14)、(15)、(16)もしくは(17)で示される置換基から選ばれる。

【0185】

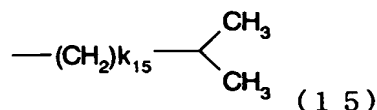


【0186】

(式中、 k_{14} は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{14} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0187】

【化75】

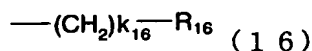


【0188】

(式中、 k_{15} は0～7から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{15} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0189】

【化76】

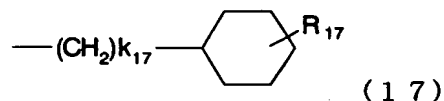


【0190】

(式中、 k_{16} は1～8から選ばれた整数である。 R_{16} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる置換基を表す。複数のユニットが存在する場合、 k_{16} および R_{16} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0191】

【化77】



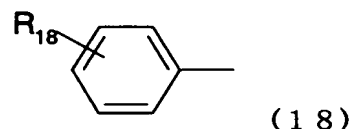
【0192】

(式中、 R_{17} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{17} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k_{17} は0～8から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 k_{17} および R_{17} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

また、前記化学式(16)における R_{16} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基は、化学式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)及び(28)からなる残基群より選ばれる。
ここで、化学式(18)は、

【0193】

【化78】



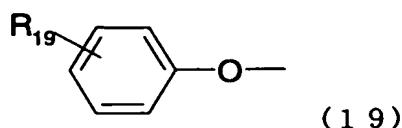
【0194】

(式中、 R_{18} は芳香環への置換基を示し、 R_{18} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_{18a} (R_{18a} :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{18} は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(19)は、

【0195】

【化79】



【0196】

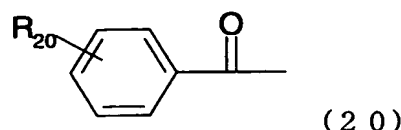
(式中、 R_{19} は芳香環への置換基を示し、 R_{19} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{19} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(20)は、

【0197】

【化80】



【0198】

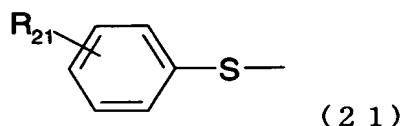
(式中、 R_{20} は芳香環への置換基を示し、 R_{20} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{20} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(21)は、

【0199】

【化81】



【0200】

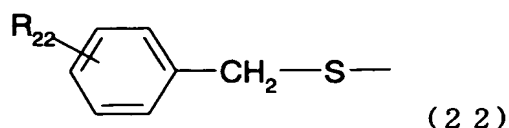
(式中、 R_{21} は芳香環への置換基を示し、 R_{21} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{21a}$ 、 SO_2R_{21b} (R_{21a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{21b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{21} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(22)は、

【0201】

【化82】



【0202】

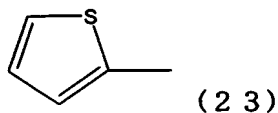
(式中、 R_{22} は芳香環への置換基を示し、 R_{22} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{22a}$ 、 SO_2R_{22b} (R_{22a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{22b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが

けはいる場合、R₂₆は、ユニット毎に異なってもよい。）

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(23)は、

【0203】

【化83】



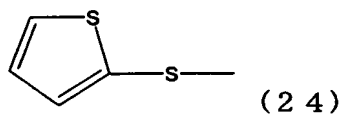
【0204】

で示される2-チエニル基であり、

化学式(24)は、

【0205】

【化84】



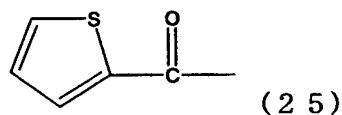
【0206】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(25)は、

【0207】

【化85】



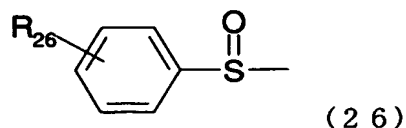
【0208】

で示される2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(26)は、

【0209】

【化86】



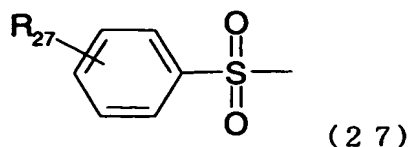
【0210】

(式中、R₂₆は芳香環への置換基を示し、R₂₆はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR_{26a}、SO₂R_{26b} (R_{26a}:H、Na、K、CH₃、C₂H₅のいずれかを表し、R_{26b}:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、R₂₆は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(27)は、

【0211】



【0212】

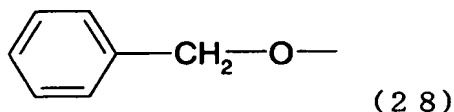
(式中、 R_{27} は芳香環への置換基を示し、 R_{27} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{27a}$ 、 SO_2R_{27b} (R_{27a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{27b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(28)は、

【0213】

【化88】



【0214】

で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【0215】

(化学式(32)に示すポリヒドロキシアルカノエートの製造方法)

本発明における化学式(31)示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、その側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解すること化学式(32)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートの製造方法について詳しく述べる。

【0216】

酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法を用いる場合、溶媒として水溶液中または、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの水親和性の有機溶媒中において、塩酸、硫酸、硝酸、或いはリン酸などの無機酸類の水溶液あるいはトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸を用いるか或いは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水性苛性アルカリ類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ類の水溶液、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシド類のアルコール溶液を用いておこなうことができる。反応温度は、通常0~40℃、好ましくは0~30℃とするのがよい。反応時間は、通常0.5~48時間とするのがよい。但し、酸またはアルカリにより加水分解した場合、何れにおいても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合がある。

【0217】

接触還元を含む水素化分解する方法を用いてカルボン酸を得る方法を用いる場合、下記の如く行われる。即ち、適宜な溶媒中において、-20℃~使用溶媒の沸点、好ましくは、0~50℃の範囲の温度で、還元触媒存在下、水素を常圧又は、加圧下で作用させて接触還元をおこなう。使用溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ピリジン、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。また、上記の混合溶媒として用いることもできる。還元触媒としては、パラジウム、白金、ロジウムなどの単独または担体に担持された触媒またはラネーニッケルなどが用いられる。反応時間は、通常0.5~72時間とするのがよい。このよう

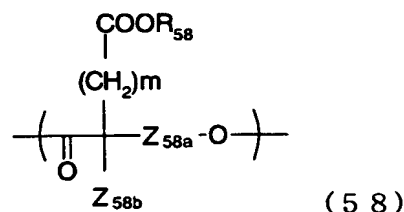
にして生成した化学式(32)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含む反応液は、ろ過により触媒を除去し、蒸留などにより溶媒を除去することで粗製のポリマーとして回収される。ここで得られた化学式(32)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(32)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒を用いて再沈殿する方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。但し、接触還元を用いた場合においても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合もある。

【0218】

また、本発明の化学式(5)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(58)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(59)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、エステル化剤を用いてエステル化することで製造できる。

【0219】

【化89】

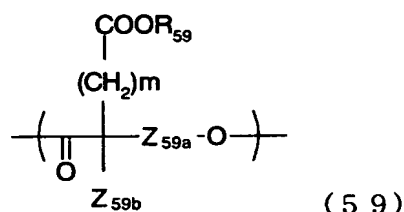


【0220】

(式中、 R_{58} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。 Z_{58a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{58b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{58} 、 Z_{58a} 、 Z_{58b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0221】

【化90】



【0222】

(式中、 R_{59} は、水素、または、塩を形成する基である。 Z_{59a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{59b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアラルキル基である。 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{59} 、 Z_{59a} 、 Z_{59b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

好ましくは、本発明に用いられる化学式(58)及び(59)で示される化合物において、 Z_{58a} 及び Z_{59a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基に

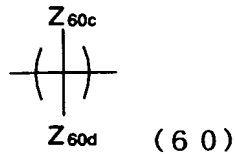
より、注意に直供されていることが好ましい。好ましいは、Z58a及びZ59aの直鎖アルキレン鎖構造が、下記(A)～(D)の何れかから選ばれる。

【0223】

(A) 炭素数が1である場合、化学式(60)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z60c、Z60dの一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0224】

【化91】

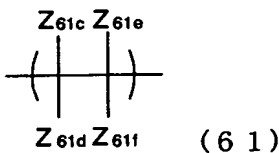


【0225】

(B) 炭素数が2である場合、化学式(61)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z61c、Z62d、Z63e、Z63fの一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0226】

【化92】

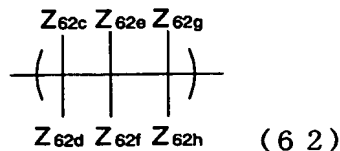


【0227】

(C) 炭素数が3である場合、化学式(62)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z62c、Z62d、Z62e、Z62f、Z62g、Z62hのうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0228】

【化93】

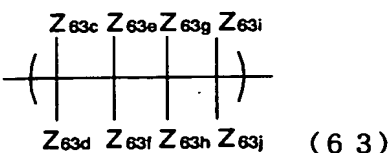


【0229】

(D) 炭素数が4である場合、化学式(63)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、Z63c、Z63d、Z63e、Z63f、Z63g、Z63h、Z63i、Z63jのうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0230】

【化94】

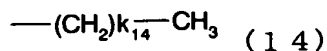


【0231】

次に列挙される、上記化学式(00)、(01)、(02)、(03)に記載のZ60c、Z60d、Z61c、Z61d、Z61e、Z61f、Z62c、Z62d、Z62e、Z62f、Z62g、Z62h、Z63c、Z63d、Z63e、Z63f、Z63g、Z63h、Z63i、Z63jから選ばれる置換基で直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である場合、化学式(14)、(15)、(16)もしくは(17)で示される置換基から選ばれる。

【0232】

【化95】

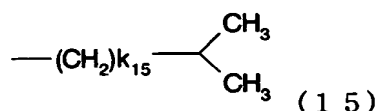


【0233】

(式中、 k_{14} は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{14} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0234】

【化96】

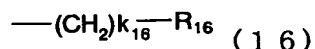


【0235】

(式中、 k_{15} は0～7から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{15} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0236】

【化97】

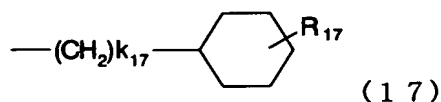


【0237】

(式中、 k_{16} は1～8から選ばれた整数である。 R_{16} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる置換基を表す。複数のユニットが存在する場合、 k_{16} および R_{16} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0238】

【化98】



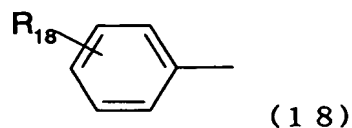
【0239】

(式中、 R_{17} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{17} はH原子、CN基、NO₂基、ハロゲン原子、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、CF₃基、C₂F₅基またはC₃F₇基であり、 k_{17} は0～8から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 k_{17} および R_{17} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

また、前記化学式(16)における R_{16} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基は、化学式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)及び(28)からなる残基群より選ばれる。
ここで、化学式(18)は、

【0240】

【化99】



【 0 2 4 1 】

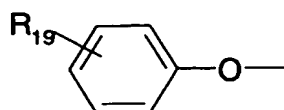
(式中、 R_{18} は芳香環への置換基を示し、 R_{18} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_{18a}$ (R_{18a} :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{18} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(19)は、

【 0 2 4 2 】

【 化 1 0 0 】



(19)

【 0 2 4 3 】

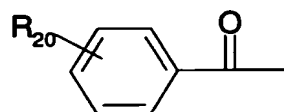
(式中、 R_{19} は芳香環への置換基を示し、 R_{19} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{19} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(20)は、

【 0 2 4 4 】

【 化 1 0 1 】



(20)

【 0 2 4 5 】

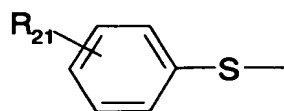
(式中、 R_{20} は芳香環への置換基を示し、 R_{20} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{20} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(21)は、

【 0 2 4 6 】

【 化 1 0 2 】



(21)

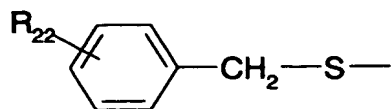
【 0 2 4 7 】

(式中、 R_{21} は芳香環への置換基を示し、 R_{21} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{21a}$ 、 SO_2R_{21b} (R_{21a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{21b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{21} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(22)は、

【 0 2 4 8 】



(22)

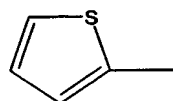
【0249】

(式中、 R_{22} は芳香環への置換基を示し、 R_{22} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{22a}$ 、 SO_2R_{22b} (R_{22a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{22b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{22} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(23)は、

【0250】

【化104】



(23)

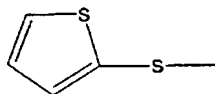
【0251】

で示される2-チエニル基であり、

化学式(24)は、

【0252】

【化105】



(24)

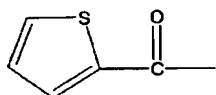
【0253】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(25)は、

【0254】

【化106】



(25)

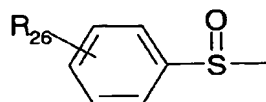
【0255】

で示される2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(26)は、

【0256】

【化107】



(26)

【0257】

(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{26a}$ 、 SO_2R_{26b} (R_{26a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{26b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3

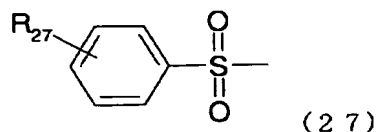
基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2CH$ 基または $(CH_3)_3C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。）

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(27)は、

【0258】

【化108】



【0259】

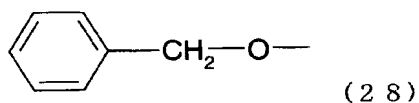
(式中、 R_{27} は芳香環への置換基を示し、 R_{27} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{27a}$ 、 SO_2R_{27b} (R_{27a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{27b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2CH$ 基または $(CH_3)_3C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(28)は、

【0260】

【化109】



【0261】

で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【0262】

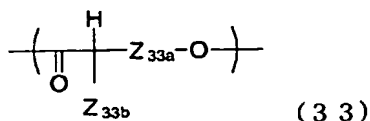
用いられるエステル化剤としては、ジアゾメタン及びDMFジメチルアセタール類を用いることができる。例えば、化学式(59)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、トリメチルシリルジアゾメタン、DMFジメチルアセタール、DMFジエチルアセタール、DMFジプロピルアセタール、DMFジイソプロピルアセタール、DMF-n-ブチルアセタール、DMF-tert-ブチルアセタール、またはDMFジネオペンチルアセタールなどと容易に反応し、対応するエステルを与える。また、アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコールなど、糖構造を導入するための糖類、例えば、D-グルコース、D-フルクトース、その他の糖類などとの反応を、酸触媒、または、DCCなどの縮合剤を用いた方法により行うことで、エステル化されたポリヒドロキシアルカノエートが得られる。

【0263】

また、本発明では、化学式(33)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(34)で示す化合物とを反応させる工程を経ることにより化学式(35)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することができる。

【0264】

【化110】



【0205】

(式中、 Z_{33a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{33b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。複数のユニットが存在する場合、 Z_{33a} 及び Z_{33b} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0266】

【化111】

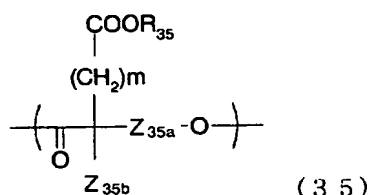


【0267】

(式中、 m は、0～8から選ばれる整数である。 X は、ハロゲン原子である。 R_{34} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アルキル基である。)

【0268】

【化112】



【0269】

(式中、 R_{35} は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アルキル基である。 Z_{35a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基である。 Z_{35b} は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキル基である。また、 m は0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 R_{35} 、 Z_{35a} 、 Z_{35b} 及び m は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

または、化合物(33)は、開環重合可能な環状化合物を経由して、製造することもできる。

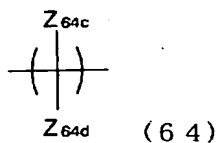
【0270】

より好ましくは、本発明における化学式(33)及び(35)で示される化合物において、 Z_{33a} 及び Z_{35a} は、炭素数が1～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上に少なくとも一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造のうち、何れかの構造を有する残基を有するアルキル基により、任意に置換されていることが好ましい。好ましくは、 Z_{33a} 及び Z_{35a} の直鎖アルキレン鎖構造が、下記(A)～(D)の何れかから選ばれる。

【0271】

(A)炭素数が1である場合、化学式(64)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{64c} 、 Z_{64d} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0272】

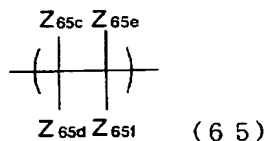


【0273】

(B) 炭素数が2である場合、化学式(65)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{65c} 、 Z_{65d} 、 Z_{65e} 、 Z_{65f} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0274】

【化114】

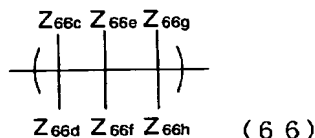


【0275】

(C) 炭素数が3である場合、化学式(66)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{66c} 、 Z_{66d} 、 Z_{66e} 、 Z_{66f} 、 Z_{66g} 、 Z_{66h} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0276】

【化115】

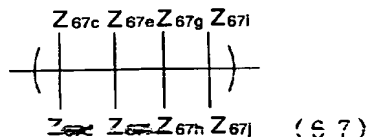


【0277】

(D) 炭素数が4である場合、化学式(67)で示される直鎖アルキレン鎖構造において、 Z_{67c} 、 Z_{67d} 、 Z_{67e} 、 Z_{67f} 、 Z_{67g} 、 Z_{67h} 、 Z_{67i} 、 Z_{67j} のうち一つは、直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である。

【0278】

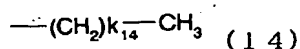
【化116】



【0279】

更に好ましくは、上記化学式(64)、(65)、(66)、(67)に記載の Z_{64c} 、 Z_{64d} 、 Z_{65c} 、 Z_{65d} 、 Z_{65e} 、 Z_{65f} 、 Z_{66c} 、 Z_{66d} 、 Z_{66e} 、 Z_{66f} 、 Z_{66g} 、 Z_{66h} 、 Z_{67c} 、 Z_{67d} 、 Z_{67e} 、 Z_{67f} 、 Z_{67g} 、 Z_{67h} 、 Z_{67i} 、 Z_{67j} から選ばれる置換基で直鎖または分岐状のアルキル基、或いは末端にフェニル構造、チエニル構造、シクロヘキシル構造の何れかを有する残基を有するアルキル基である場合、化学式(14)、(15)、(16)もしくは(17)で示される置換基から選ばれる。

【0280】

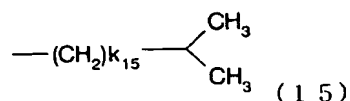


【0281】

(式中、 k_{14} は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{14} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0282】

【化118】

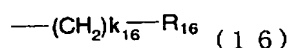


【0283】

(式中、 k_{15} は0～7から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{15} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0284】

【化119】

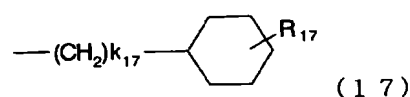


【0285】

(式中、 k_{16} は1～8から選ばれた整数である。 R_{16} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる置換基を表す。複数のユニットが存在する場合、 k_{16} および R_{16} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0286】

【化120】



【0287】

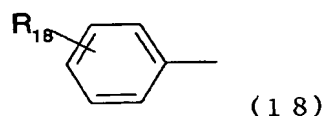
(式中、 R_{17} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{17} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k_{17} は0～8から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 k_{17} および R_{17} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

また、前記化学式(16)における R_{16} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基は、化学式(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)及び(28)からなる残基群より選ばれる。

ここで、化学式(18)は、

【0288】

【化121】



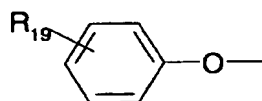
【0289】

(式中、 R_{18} は芳香環への置換基を示し、 R_{18} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_{18a} (R_{18a} :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{18} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(19)は、

【0290】



(19)

【0291】

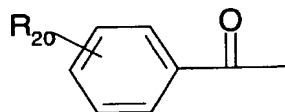
(式中、 R_{19} は芳香環への置換基を示し、 R_{19} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 SCH_3 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{19} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(20)は、

【0292】

【化123】



(20)

【0293】

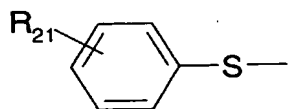
(式中、 R_{20} は芳香環への置換基を示し、 R_{20} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{20} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(21)は、

【0294】

【化124】



(21)

【0295】

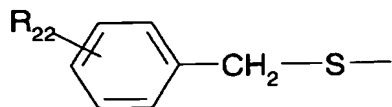
(式中、 R_{21} は芳香環への置換基を示し、 R_{21} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{21a}$ 、 SO_2R_{21b} (R_{21a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{21b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{21} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(22)は、

【0296】

【化125】



(22)

【0297】

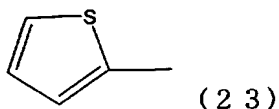
(式中、 R_{22} は芳香環への置換基を示し、 R_{22} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{22a}$ 、 SO_2R_{22b} (R_{22a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{22b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{22} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(23)は、

【0298】

【化126】



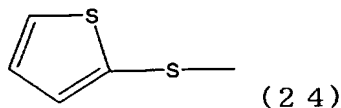
【0299】

で示される2-チエニル基であり、

化学式(24)は、

【0300】

【化127】



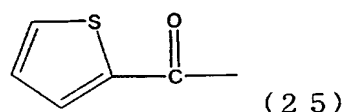
【0301】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(25)は、

【0302】

【化128】



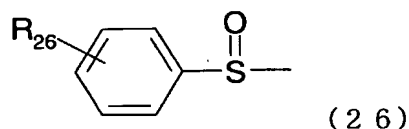
【0303】

で示される2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(26)は、

【0304】

【化129】



【0305】

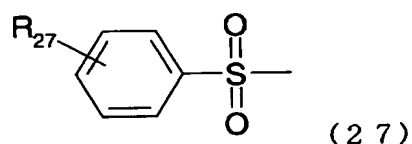
(式中、 R_{26} は芳香環への置換基を示し、 R_{26} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{26a}$ 、 SO_2R_{26b} (R_{26a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{26b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 CCl_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2CH$ 基または $(CH_3)_3C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{26} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(27)は、

【0306】

【化130】



【0307】

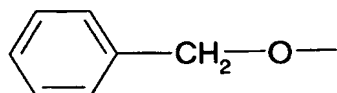
(式中、 R_{27} は芳香環、の置換基をなし、 R_{27} はH原子、ハロゲン原子、 CN 基、 NO_2 基、 $COOR_{27a}$ 、 SO_2R_{27b} (R_{27a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{27b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{27} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(28)は、

【0308】

【化131】



(28)

【0309】

で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【0310】

また、化学式(34)で示される化合物としては、クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸プロピル、クロロギ酸イソプロピル、クロロギ酸ブチル、クロロギ酸シクロヘキシル、クロロギ酸ベンジル、ブロモギ酸メチル、ブロモギ酸エチル、ブロモギ酸プロピル、ブロモギ酸イソプロピル、ブロモギ酸ブチル、ブロモギ酸シクロヘキシル、ブロモギ酸ベンジル、クロロ酢酸メチル、クロロ酢酸エチル、クロロ酢酸プロピル、クロロ酢酸イソプロピル、クロロ酢酸ブチル、クロロ酢酸シクロヘキシル、クロロ酢酸ベンジル、ブロモ酢酸メチル、ブロモ酢酸エチル、ブロモ酢酸プロピル、ブロモ酢酸イソプロピル、ブロモ酢酸ブチル、ブロモ酢酸シクロヘキシル、ブロモ酢酸ベンジル、3-クロロプロピオン酸メチル、3-クロロプロピオン酸エチル、3-クロロプロピオン酸プロピル、3-クロロプロピオン酸イソプロピル、3-クロロプロピオン酸ブチル、3-クロロプロピオン酸シクロヘキシル、3-クロロプロピオン酸ベンジル、3-ブロモプロピオン酸メチル、3-ブロモプロピオン酸エチル、3-ブロモプロピオン酸プロピル、3-ブロモプロピオン酸イソプロピル、3-ブロモプロピオン酸ブチル、3-ブロモプロピオン酸シクロヘキシル、3-ブロモプロピオン酸ベンジル、4-クロロ酪酸メチル、4-クロロ酪酸エチル、4-クロロ酪酸プロピル、4-クロロ酪酸イソプロピル、4-クロロ酪酸ブチル、4-クロロ酪酸シクロヘキシル、4-クロロ酪酸ベンジル、4-ブロモ酪酸メチル、4-ブロモ酪酸エチル、4-ブロモ酪酸プロピル、4-ブロモ酪酸イソプロピル、4-ブロモ酪酸ブチル、4-ブロモ酪酸シクロヘキシル、4-ブロモ酪酸ベンジル、5-クロロ吉草酸メチル、5-クロロ吉草酸エチル、5-クロロ吉草酸プロピル、5-クロロ吉草酸イソプロピル、5-クロロ吉草酸ブチル、5-クロロ吉草酸シクロヘキシル、5-クロロ吉草酸ベンジル、5-ブロモ吉草酸メチル、5-ブロモ吉草酸エチル、5-ブロモ吉草酸プロピル、5-ブロモ吉草酸イソプロピル、5-ブロモ吉草酸ブチル、5-ブロモ吉草酸シクロヘキシル、5-ブロモ吉草酸ベンジル、6-クロロヘキササン酸メチル、6-クロロヘキササン酸エチル、6-クロロヘキササン酸プロピル、6-クロロヘキササン酸イソプロピル、6-クロロヘキササン酸ブチル、6-クロロヘキササン酸シクロヘキシル、6-クロロヘキササン酸ベンジル、6-ブロモヘキササン酸メチル、6-ブロモヘキササン酸エチル、6-ブロモヘキササン酸プロピル、6-ブロモヘキササン酸イソプロピル、6-ブロモヘキササン酸ブチル、6-ブロモヘキササン酸シクロヘキシル、6-ブロモヘキササン酸ベンジル、7-クロロヘプタン酸メチル、7-クロロヘプタン酸エチル、7-クロロヘプタン酸プロピル、7-クロロヘプタン酸イソプロピル、7-クロロヘプタン酸ブチル、7-クロロヘプタン酸シクロヘキシル、7-ブロモヘプタン酸メチル、7-ブロモヘプタン酸エチル、7-ブロモヘプタン酸プロピル、7-ブロモヘプタン酸イソプロピル、7-ブロモヘプタン酸ブチル、7-ブロモヘプタン酸シクロヘキシル、7-ブロモオクタン酸ベンジル、8-クロロオクタン酸メチル、8-クロロオクタン酸エチル、8-クロロオ

ノノノ酸ノロヒル、 α -ノノロロオノノノ酸ノノロヒル、 α -ノノロロオノノノ酸ノアル、
8-クロロオクタン酸シクロヘキシル、8-クロロオクタン酸ベンジル、8-ブロモオク
タン酸メチル、8-ブロモオクタン酸エチル、8-ブロモオクタン酸プロピル、8-ブロ
モオクタン酸イソプロピル、8-ブロモオクタン酸ブチル、8-ブロモオクタン酸シクロ
ヘキシル、8-ブロモオクタン酸ベンジル、9-クロロノナン酸メチル、9-クロロノナ
ン酸エチル、9-クロロノナン酸プロピル、9-クロロノナン酸イソプロピル、9-クロ
ロノナン酸ブチル、9-クロロノナン酸シクロヘキシル、9-クロロノナン酸ベンジル、
9-ブロモノナン酸メチル、9-ブロモノナン酸エチル、9-ブロモノナン酸プロピル、
9-ブロモノナン酸イソプロピル、9-ブロモノナン酸ブチル、9-ブロモノナン酸シク
ロヘキシル、9-ブロモノナン酸ベンジル等があげられる。

【0311】

(化学式(35)に示すポリヒドロキシアルカノエートの製造方法)

本発明における化学式(33)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと
化学式(34)で示す化合物との反応について詳しく述べる。

【0312】

本発明は、ポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある α -メチレンもしくは α -メチン
に、化学式(34)で示される化合物を付加反応することで達成される。具体的には、付
加反応の条件下で、化学式(33)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート
のポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある α -炭素をアニオン形成できる塩基とを反応
させ、引き続き、化学式(34)で示す化合物とを反応させることにより達成される。ま
た、本発明において、用いる化学式(34)で示す化合物の使用量は、化学式(33)に
示すユニットに対して0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量
である。

【0313】

本発明の反応で使用される溶媒は、反応に不活性な溶媒であり、出発物質をある程度溶
解するものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、
リグロイン又は石油エーテルのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン又はキシレ
ンのような芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒド
ロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテルの
ようなエーテル類；あるいは、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-
ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジノン又はヘキ
サメチルホスホロトリアミドのようなアミド類であり、好ましくは、テトラヒドロフラン
である。

【0314】

反応は塩基の存在下で行われる。使用される塩基としては、メチルリチウム、ブチルリ
チウムのようなアルキルリチウム類；リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキ
サメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドのようなアルカリ金属ジシラジド
類；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミドのようなリチウム
アミド類であり、好ましくはリチウムジイソプロピルアミドである。また、本発明におけ
る塩基の使用量は、化学式(33)に示すユニットに対して、0.001~100倍モル
量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

【0315】

本発明の方法において、反応温度は、通常-78℃~40℃であり、好ましくは-78
℃~30℃である。

【0316】

本発明の方法において、反応時間は通常、通常10分間~24時間の範囲である。特に
、10分間~4時間が好ましい。

【0317】

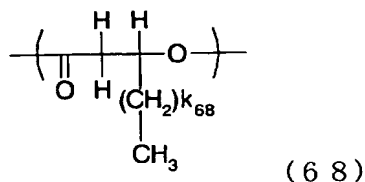
上記の製造方法によって、化学式(5)に含まれる化学式(33)で示すユニットを有
するポリヒドロキシアルカノエートが製造できる。

【0310】

また、本発明に用いられる化学式(33)及び(35)に示すユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートは、公知の方法によって製造されるポリマーを、任意に用いることができる。例えば、化学式(33)及び(35)に含まれ、化学式(68)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートとしては、ポリ-3-ヒドロキシ酪酸(化学式(68)における k_{68} は0である)やポリ-3-ヒドロキシ吉草酸(化学式(68)における k_{68} は1である)などに代表される微生物産生ポリエステルがあげられる。例えば、特公平7-14352号公報、特公平8-19227号公報等には、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ吉草酸の共重合体の製造方法が開示されている。また、特開平5-93049号公報、及び特開平7-265065号公報には、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシヘキサン酸(k_{68} は、2である)の共重合体の製造方法が開示されている。また、特許公報第2642937号には、炭素数6から12(即ち、3-ヒドロキシヘキサン酸から3-ヒドロキシウンデカン酸)までの3-ヒドロキシアリカノエートを含む共重合体の製造方法が開示されている。また、特開2002-306190にはポリ-3-ヒドロキシ酪酸のホモポリマーの製造方法が開示されており、本発明においても同様の方法によりポリヒドロキシアリカノエートを製造することができる。また、化学式(33)及び(35)に含まれ、化学式(69)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートとしては、International Journal of Biological Macromolecules 12 (1990) 92に開示の方法により、製造することができる。また、化学式(33)及び(35)に含まれ、化学式(70)もしくは化学式(71)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートは、特開2001-288256号公報、特開2003-319792号公報に製造方法が開示されており、本発明においても同様の方法によりポリヒドロキシアリカノエートを製造することができる。

【0319】

【化132】

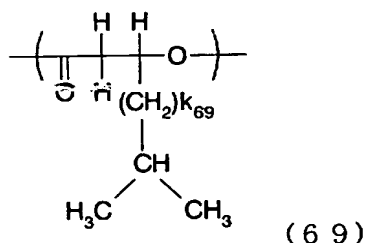


【0320】

(k_{68} は0~8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{68} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0321】

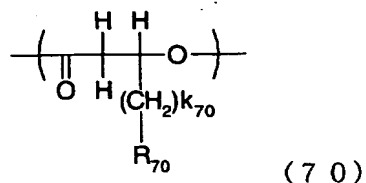
【化133】



【0322】

(k_{69} は0~7から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 k_{69} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0323】

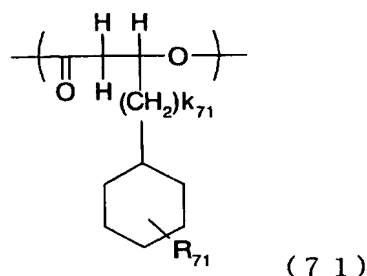


【0324】

(k_{70} は1～8から選ばれた整数である。 R_{70} はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基を含んでいる置換基を表す。複数のユニットが存在する場合、 k_{70} および R_{70} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0325】

【化 1 3 5】



【0326】

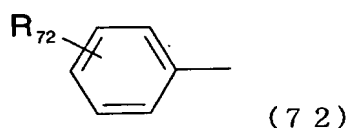
(式中、 R_{71} はシクロヘキシル基への置換基を示し、 R_{71} はH原子、CN基、 NO_2 基、ハロゲン原子、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、 k_{71} は0～8から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 k_{71} および R_{71} は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

また、前記化学式(70)における R_{70} 、即ちフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの構造を有する残基は、化学式(72)、(73)、(74)、(75)、(76)、(77)、(78)、(79)、(80)、(81)及び(82)からなる残基群より選ばれる。

ここで、化学式(72)は、

【0327】

【化 1 3 6】



【0328】

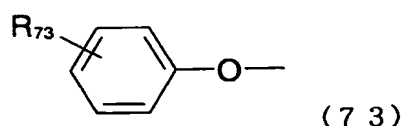
(式中、 R_{72} は芳香環への置換基を示し、 R_{72} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 COOR_{72a} (R_{72a} :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{72} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(73)は、

【0329】

【化 1 3 7】

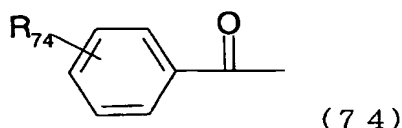


【0330】

(式中、 R_{73} は芳香環への置換基を示し、 R_{73} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $SC H_3$ 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{73} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、
化学式(74)は、

【0331】

【化138】

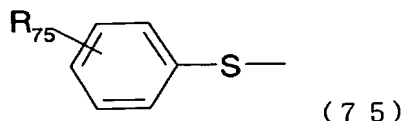


【0332】

(式中、 R_{74} は芳香環への置換基を示し、 R_{74} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 CF_3 基、 C_2F_5 基または C_3F_7 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{74} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、
化学式(75)は、

【0333】

【化139】

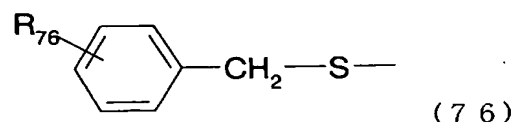


【0334】

(式中、 R_{75} は芳香環への置換基を示し、 R_{75} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{75a}$ 、 SO_2R_{75b} (R_{75a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{75b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{75} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、
化学式(76)は、

【0335】

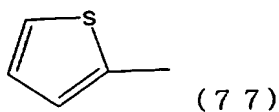
【化140】



【0336】

(式中、 R_{76} は芳香環への置換基を示し、 R_{76} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR_{76a}$ 、 SO_2R_{76b} (R_{76a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{76b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{76} は、ユニット毎に異なってもよい。) 示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、
化学式(77)は、

【0337】

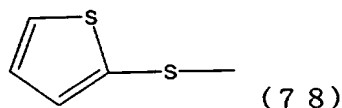


【0338】

で示される2-チエニル基であり、
化学式(78)は、

【0339】

【化142】

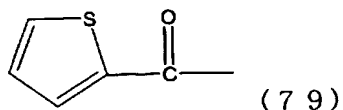


【0340】

で示される2-チエニルスルファニル基であり、
化学式(79)は、

【0341】

【化143】

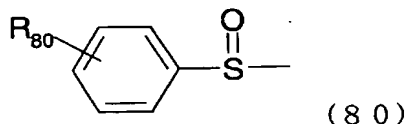


【0342】

で示される2-チエニルカルボニル基であり、
化学式(80)は、

【0343】

【化144】



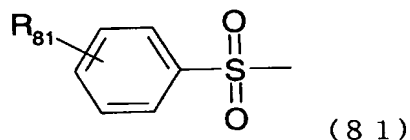
【0344】

(式中、 R_{80} は芳香環への置換基を示し、 R_{80} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{80a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{80b}$ (R_{80a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{80b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 R_{80} は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、
化学式(81)は、

【0345】

【化145】



【0346】

(式中、 R_{81} は芳香環への置換基を示し、 R_{81} はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 COOR_{81a} 、 $\text{SO}_2\text{R}_{81a}$ (R_{81a} :H、Na、K、 CH_3 、 C_2H_5 のいずれかを表し、 R_{81b} :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、 OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3

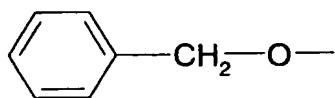
至、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 至、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ 至、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 至または $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 至までの、複数のユニットが存在する場合、 R_{81} は、ユニット毎に異なってもよい。）

で示される無置換または置換フェニルスルフォニル基の群であり、

化学式(82)は、

【0347】

【化146】



(82)

【0348】

で示される(フェニルメチル)オキシ基である。

【0349】

上記の化学式(68)、(69)、(70)、(71)が含まれる化学式(33)もしくは(36)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを出発原料として用いることで、本発明において示した新規なポリヒドロキシアルカノエートおよびその製造方法が提供される。しかしながら、本発明においては上記方法に限定されるものではない。

【0350】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの分子量は、相対分子量、絶対分子量として測定可能である。簡便にたとえばGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)などにより測定できる。具体的なGPCの測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアルカノエートを可溶性溶媒に溶解し、同様の移動相で測定する。検出器としては、示差屈折検出器(RI)または紫外検出器(UV)など測定するポリヒドロキシアルカノエートに合わせて用いることができる。試料(ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなど)との相対比較として分子量が求められる。溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、クロロホルム、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)などポリマーが可溶性のものから選択すればよい。極性溶媒の場合には、塩添加により測定することもできる。

【0351】

また、本発明により製造されるポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、反応時間、反応温度、反応時間などの条件を変えることで種々の分子量のものが得られる。目的とする機能により、最適なポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は異なるが、例えば、医療用軟質部材等としての利用を考えた場合、そのポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、1000~1000000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が、1~10の範囲内にあるポリヒドロキシアルカノエートであることが好ましい。

【0352】

なお、本発明の化学反応における、反応溶媒、反応温度、反応時間、精製方法等は、上記の方法に限定されるものではない。

【実施例】

【0353】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明の方法は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0354】

なお、本実施例1~4では微生物を用いて、ポリヒドロキシアルカノエートを製造している。本実施例中に用いた微生物は、ラルストニア・ユウトロファ TB64株(Ralstonia eutropha TB64、特開2000-166587号公報に開示)、シュードモナス チコリアイ YN2株(Pseudomonas cichorii YN2;FERM BP-7375、特開2001-288256号公報に開示)である。これ

つる種の微生物は独立に合成する。生産は細胞内から分泌される。可溶性のポリマーに可溶である。

【0355】

また、実施例1～4において用いた無機塩培地（M9培地）は下記の組成を有するものである。

M9培地組成（1リットル中）：

Na_2HPO_4	6.2 g
KH_2PO_4	3.0 g
NaCl	0.5 g
NH_4Cl	1.0 g
水	残部

(pH 7.0)

また、培養時において、更に良好な微生物の増殖及びポリヒドロキシアルカノエートの生産のために、上記の無機塩培地に培地に以下に示す微量成分溶液を0.3%（容量／容量）程度添加している。

（微量成分溶液組成：単位 g/L）

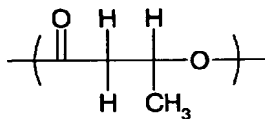
ニトリロ 三酢酸：1.5； MgSO_4 ：3.0； MnSO_4 ：0.5； NaCl ：1.0； FeSO_4 ：0.1； CaCl_2 ：0.1； CoCl_2 ：0.1； ZnSO_4 ：0.1； CuSO_4 ：0.1； $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ ：0.1； H_3BO_3 ：0.1； Na_2MoO_4 ：0.1； NiCl_2 ：0.1

（実施例1）

（化学式（101）で示されるポリ-3-ヒドロキシ酪酸の合成）

【0356】

【化147】



B

(101)

【0357】

特開2002-306190号公報における実施例1に開示の方法により化学式（101）で示されるポリ-3-ヒドロキシ酪酸を合成した。

リンゴ酸ナトリウム 0.1%を含有するM9寒天培地上のTB64株のコロニーを、500mL容振とうフラスコ中の、リンゴ酸ナトリウム 0.5%を含有するM9培地50mLに植菌し、30℃で振とう培養した。24時間後、培養液5mLを、窒素源である NH_4Cl のみ1/10濃度に調製したM9培地にリンゴ酸ナトリウム 0.5%を含有した生産培地1Lに加え、同様に振とうして菌体にPHBを蓄積させた。48時間後、PHB蓄積菌体を遠心分離によって収穫し、遠心分離後メタノールで洗浄した後、凍結乾燥した。乾燥菌体を秤量した後、クロロホルムを加え、60℃、24時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムをろ過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈殿固化した部分を集め、減圧乾燥して、生産培地1Lあたり、ポリマーを1.83g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、以下の条件でNMR分析を行った。

<測定機器> FT-NMR：Bruker DPX400

共鳴周波数： ^1H =400MHz

<測定条件> 測定核種： ^1H

使用溶媒：TMS/CDCl₃

測定温度：室温

その結果、化学式（1）に示す3-ヒドロキシ酪酸のユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC

ー、クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 549500$ 、重量平均分子量 $M_w = 1263900$ であった。上記方法にて、生産培地50Lより、実施例5～8に用いられるポリヒドロキシアルカノエートを45.6g調製した。

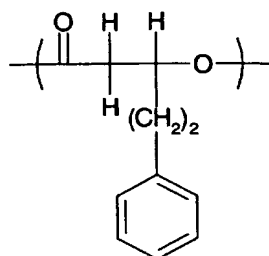
【0358】

(実施例2)

(化学式(102)で示されるポリ3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸の合成)

【0359】

【化148】



B

(102)

【0360】

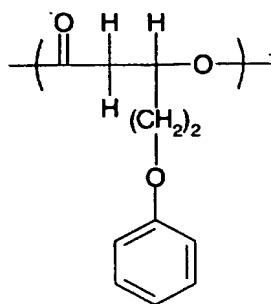
特開2003-319792号公報における実施例1に開示の方法により化学式(102)で示されるポリ3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸を合成した。生産培地として、ポリペプトン(和光純薬)0.5%(質量/容量(w/v))、5-フェニル吉草酸0.1%(w/v)を含むM9培地200mLを調製し、これに予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で30℃、8時間振とう培養したシュードモナス チコリアイ YN2株の培養液を1mL加え、500mL容振とうフラスコで30℃、24時間培養した。培養後、遠心分離により菌体を収穫し、メタノールで洗浄した後凍結乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、50℃で24時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムをろ過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈殿固化した部分を集め、減圧乾燥して、生産培地1Lあたりポリマーを0.60g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、ほぼ化学式(102)に示されるポリ3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸のユニットのホモポリマーであった。得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 91000$ 、重量平均分子量 $M_w = 172900$ であった。上記方法にて、生産培地100Lより、実施例9～12に用いられるポリヒドロキシアルカノエート60.1gを調製した。

【0361】

(実施例3)

(化学式(103)で示されるポリ3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸の合成)

【0362】



B

(103)

【0363】

特開2003-319792号公報における実施例4に開示の方法により化学式(103)で示されるポリ3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸を合成した。生産培地として、ポリペプトン0.5%(w/v)、5-フェノキシ吉草酸0.1%(w/v)を含む、M9培地200mLに、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で30℃、8時間振とう培養したシュドモナス チコリアイ YN2株の培養液を1mL加え、500mL容振とうフラスコで30℃、45時間培養した。培養後、遠心分離により菌体を収穫し、メタノールで洗浄した後凍結乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、50℃で24時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムをろ過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈殿固化した部分を集め、減圧乾燥して、生産培地1Lあたりポリマーを0.36g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、ほぼ化学式(103)に示されるポリ3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸のホモポリマーであった。得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 201000$ 、重量平均分子量 $M_w = 422100$ であった。上記方法にて、生産培地125Lより、実施例13~16に用いられるポリヒドロキシアルカノエート44.8gを調製した。

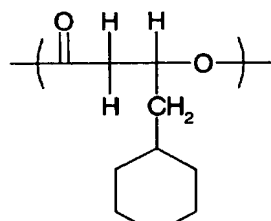
【0364】

(実施例4)

(化学式(104)で示されるポリ3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸の合成)

【0365】

【化150】



B

(104)

【0366】

特開2003-319792号公報における実施例9に開示の方法により化学式(104)で示されるポリ3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸を合成した。生産培地として、ポリペプトン0.5%(w/v)、4-シクロヘキシル酪酸0.1%(w/v)を含む、M9培地200mLに、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で30℃、8時間振とう培養したシュドモナス チコリアイ YN2株の培養液を1mL加え、500mL容振とうフラスコで30℃、48時間培養した。培養後、遠心分離により菌体を収穫し、

メタノールで沈殿した後、乾燥した。乾燥固体を秤量後、クロロホルムを加え、振りしで24時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムをろ過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈殿固化した部分を集め、減圧乾燥して、生産培地1Lあたりポリマーを0.48g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、ほぼ化学式(104)に示されるポリ3-ヒドロキシ-4-シクロヘキシル酪酸のホモポリマーであった。得られたポリヒドロキシアлкаノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 70500$ 、重量平均分子量 $M_w = 155100$ であった。上記方法にて、生産培地100Lより、実施例17及び18に用いられるポリヒドロキシアлкаノエート47.9gを調製した。

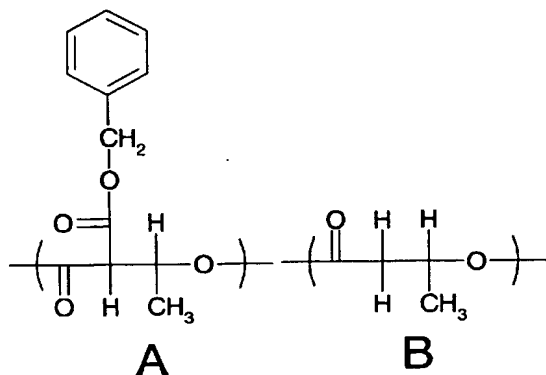
【0367】

(実施例5)

実施例1で得られた化学式(101)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエート 10.00gをナスフラスコ中に加え、THF 500mlを加えて溶解した。これを窒素雰囲気下に置き、 -78°C にて攪拌した。次に2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液 58.08ml (116.2mmol)をゆっくり加えて、 -78°C 下で30分間攪拌した。次に、クロロギ酸ベンジルを19.82g (232.3mmol)加えた後、室温で30分間攪拌した。反応終了後、反応液を塩化アンモニウム水溶液 1000ml中に注いだ後、ジクロロメタン 500mlを加えて有機層を抽出した。水 250mlで、3回洗浄した後、有機層を回収した。溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次にTHF 60mlに溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを8.44g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(105)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0368】

【化151】



(105)

【0369】

また、得られたポリヒドロキシアлкаノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GE L Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 325400$ 、重量平均分子量 $M_w = 764700$ であった。

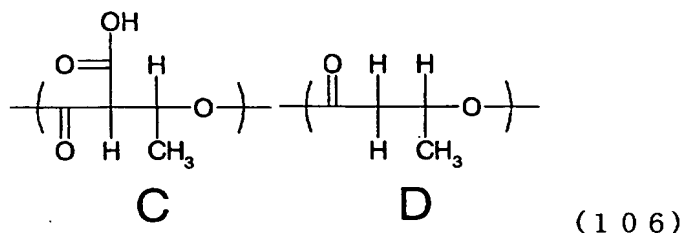
【0370】

ここで得られた化学式(化105)で示されるポリヒドロキシアлкаノエート共重合体 5.00gをジオキサン-エタノール (75:25) の混合溶媒 500mlに溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒 1.10gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25μmのメンブランフィル

ノールに溶解を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを3.59 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(化106)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット10mol%、Dユニット90mol%であることが確認された。

【0371】

【化152】



【0372】

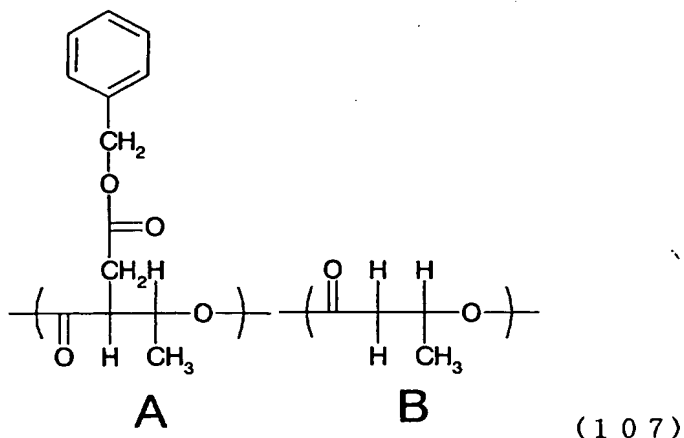
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GE L Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 298000$ 、重量平均分子量 $M_w = 715200$ であった。また、ここで得られたポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを29mg得た。ここで得られたポリヒドロキシアルカノエートを実施例1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、Cのユニットのカルボキシル基がカルボン酸メチルエステルになっていることが確認され、得られたポリマーは再度、エステル化することが可能であることが確認された。

【0373】

(実施例6)

クロロギ酸ベンジルのかわりにプロモ酢酸ベンジル26.61g(232.3mmol)を用いる以外は、実施例5と同様の方法でポリマーを9.40g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(107)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット11mol%、Bユニット89mol%であることが確認された。

【0374】

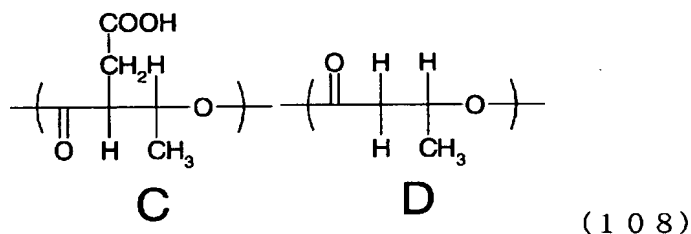


【0375】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 300300$ 、重量平均分子量 $M_w = 723700$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを3.66g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(108)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット11mol%、Dユニット89mol%であることが確認された。

【0376】

【化154】



【0377】

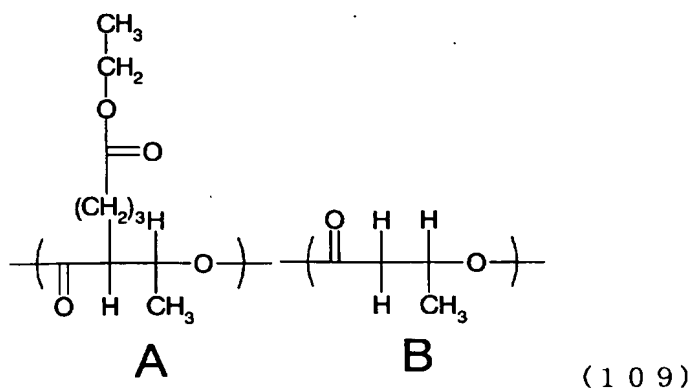
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 286000$ 、重量平均分子量 $M_w = 700700$ であった。

【0378】

(実施例7)

クロロギ酸ベンジルのかわりに4-ブromo酪酸エチル22.66g(232.3mmol)を用いる以外は、実施例5と同様の方法でポリマーを8.49g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(109)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0379】

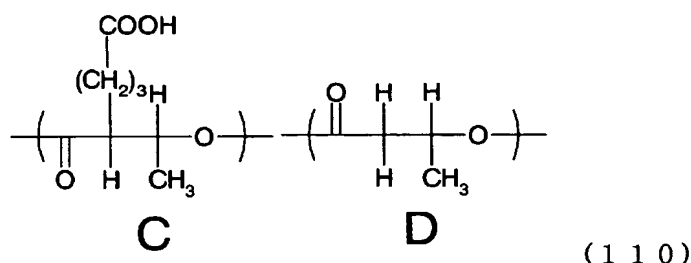


【0380】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 300300$ 、重量平均分子量 $M_w = 723700$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを3.93g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(110)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット10mol%、Dユニット90mol%であることが確認された。

【0381】

【化156】



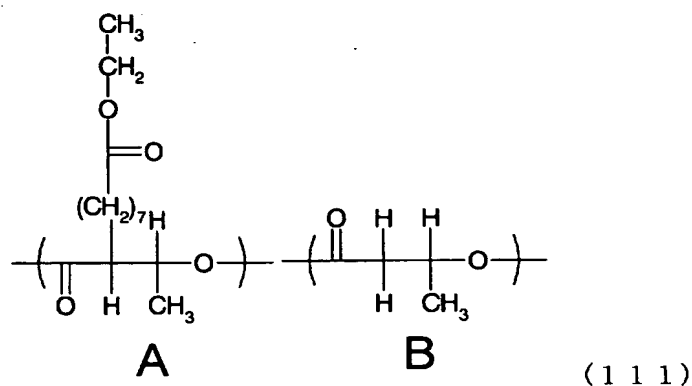
【0382】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 286000$ 、重量平均分子量 $M_w = 700700$ であった。

(実施例8)

クロロギ酸ベンジルのかわりに8-ブロモオクタン酸エチル29.17g(232.3mmol)を用いる以外は、実施例5と同様の方法でポリマーを8.83g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(111)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9mol%、Bユニット91mol%であることが確認された。

【0383】

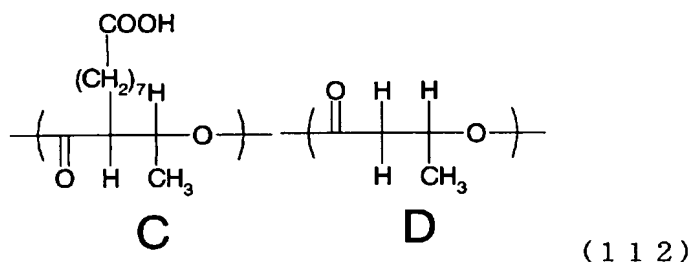


【0384】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 321000$ 、重量平均分子量 $M_w = 776800$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを3.85g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(112)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット9mol%、Dユニット91mol%であることが確認された。

【0385】

【化158】



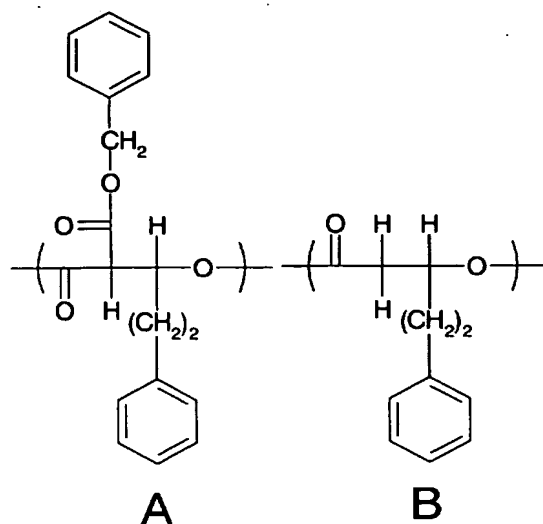
【0386】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 298100$ 、重量平均分子量 $M_w = 715400$ であった。

(実施例9)

実施例5において、化学式(101)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例2において得られた化学式(102)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート10.00gと、2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液28.38ml(56.8mmol)及びクロロギ酸ベンジルを9.68g(110.5mmol)を用いる以外は、実施例5と同様の方法により、ポリマーを8.51g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(113)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット12mol%、Bユニット88mol%であることが確認された。

【0387】



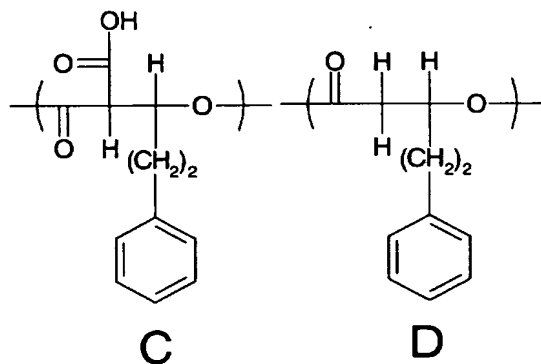
(113)

【0388】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 72500$ 、重量平均分子量 $M_w = 141400$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを3.72g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(114)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット12mol%、Dユニット88mol%であることが確認された。

【0389】

【化160】



(114)

【0390】

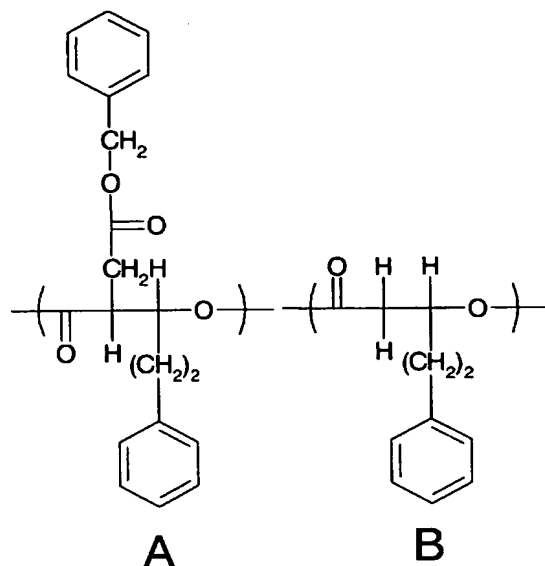
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 72500$ 、重量平均分子量 $M_w = 139700$ であった。

【0391】

(実施例10)

クロロギ酸ベンジルのかわりにプロモ酢酸ベンジル13.00g(113.5mmol)を用いる以外は、実施例9と同様の方法でポリマーを8.37g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(115)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット12mol%、Bユニット88mol%であることが確認された。

【0392】



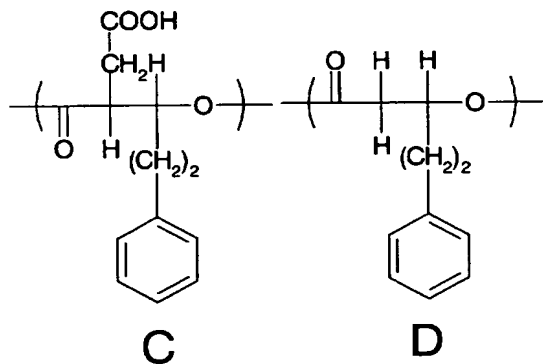
(115)

【0393】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 71000$ 、重量平均分子量 $M_w = 131400$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを3.87g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(116)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット12mol%、Dユニット88mol%であることが確認された。

【0394】

【化162】



(116)

【0395】

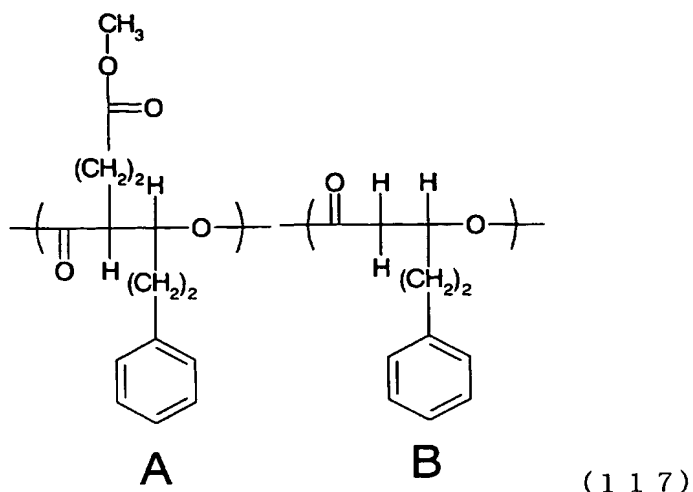
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 68000$ 、重量平均分子量 $M_w = 132600$ であった。

【0396】

(実施例11)

クロロギ酸ベンジルのかわりに3-ブロモプロピオン酸メチル9.48g(113.5mmol)を用いる以外は、実施例9と同様の方法でポリマーを7.80g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(117)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット11mol%、Bユニット89mol%であることが確認された。

【化163】

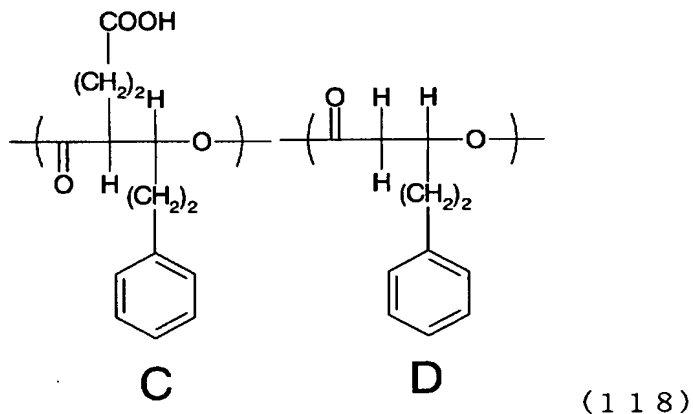


【0398】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 68500$ 、重量平均分子量 $M_w = 130800$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを4.01g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(118)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット11mol%、Dユニット89mol%であることが確認された。

【0399】

【化164】



【0400】

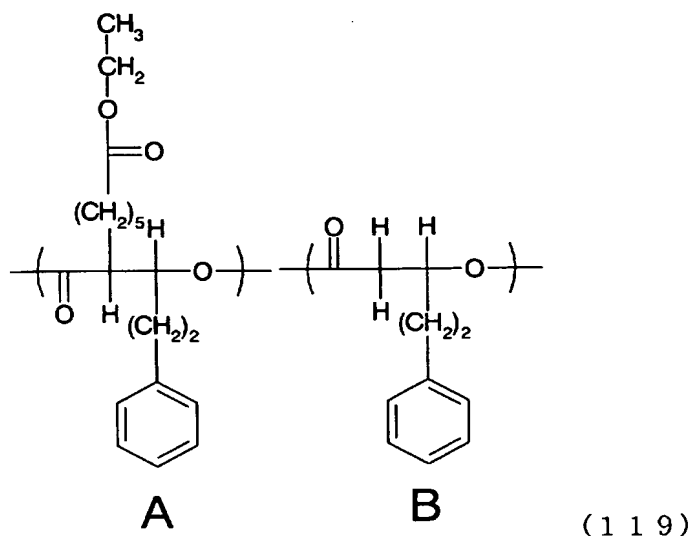
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 67000$ 、重量平均分子量 $M_w = 127300$ であった。

【0401】

(実施例12)

クロロギ酸ベンジルのかわりに6-ブロモヘキサン酸エチル12.86g(113.5mmol)を用いる以外は、実施例9と同様の方法でポリマーを7.87g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(119)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0402】

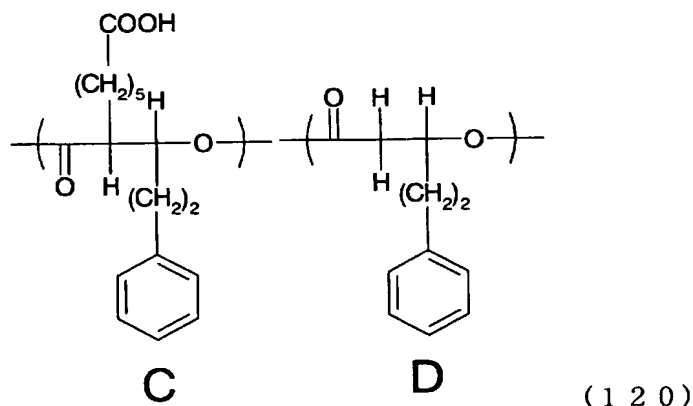


【 0 4 0 3 】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例 1 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 71000$ 、重量平均分子量 $M_w = 134900$ であった。また、上記ポリマーを実施例 5 と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを 3.95 g 得た。得られたポリマーは、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (120) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、C ユニット 8 mol %、D ユニット 92 mol % であることが確認された。

【 0 4 0 4 】

【化 1 6 6】



【 0 4 0 5 】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例 1 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 68500$ 、重量平均分子量 $M_w = 133600$ であった。

【 0 4 0 6 】

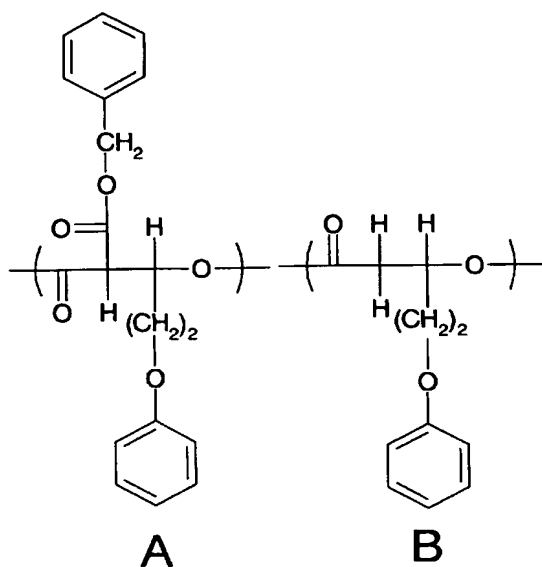
(实施例 13)

実施例5において、化学式(101)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例3において得られた化学式(103)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート10.00gと、2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液26.01ml(52.0mmol)及びクロロギ酸ベンジルを8.88g(104.1mmol)を用いる以外は、実施例5と同様の方法により、ポリマーを8.29g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下

記化学式(121)に示されるユニットを含むポリヒドロキシルアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット11mol%、Bユニット89mol%であることが確認された。

【0407】

【化167】



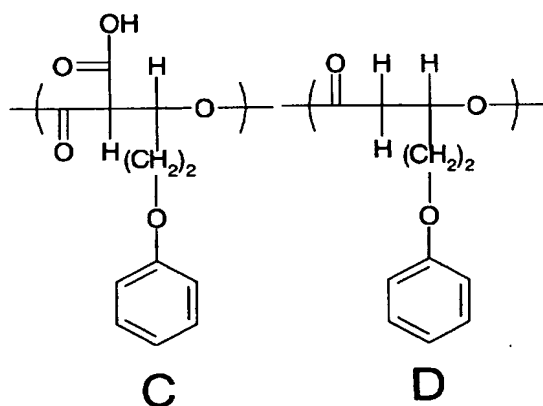
(121)

【0408】

また、得られたポリヒドロキシルアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 131500$ 、重量平均分子量 $M_w = 282700$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを3.75g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(122)に示されるユニットを含むポリヒドロキシルアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット11mol%、Dユニット89mol%であることが確認された。

【0409】

【化168】



(122)

【0410】

また、得られたポリヒドロキシルアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 121000$ 、重量平均分子量 $M_w = 260200$ であった。

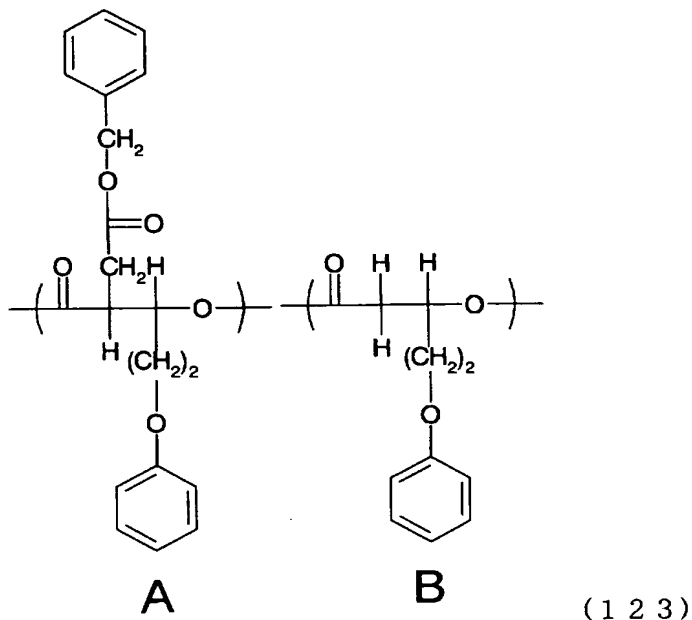
【0411】

【大施例 14】

クロロギ酸ベンジルのかわりにプロモ酢酸ベンジル 11.92 g (104.1 mmol) を用いる以外は、実施例 13 と同様の方法でポリマーを 7.70 g 得た。得られたポリマーは、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、下記化学式 (123) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、A ユニット 11 mol %、B ユニット 81 mol % であることが確認された。

【0412】

【化 169】

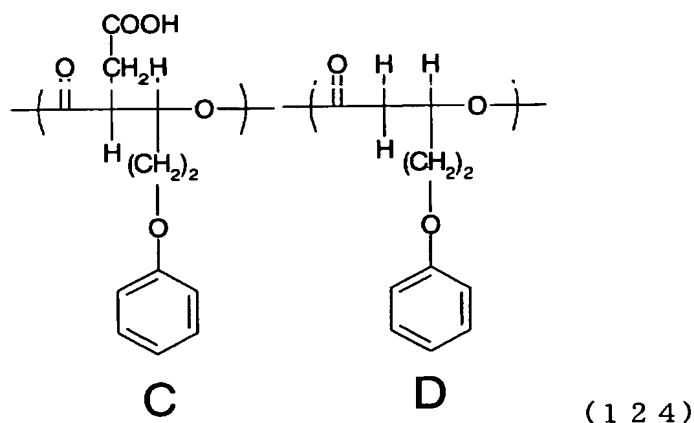


【0413】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例 1 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 126500$ 、重量平均分子量 $M_w = 265700$ であった。また、上記ポリマーを実施例 5 と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを 3.86 g 得た。得られたポリマーは、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (124) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、C ユニット 11 mol %、D ユニット 89 mol % であることが確認された。

【0414】

【化 170】



【0415】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例 1 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 116500$ 、重量平均分子量 $M_w = 256300$ であった。

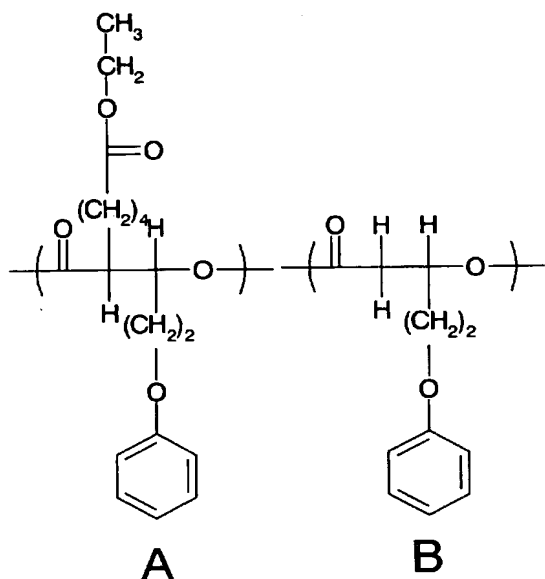
【0416】

(実施例 15)

クロロギ酸ベンジルのかわりに 5-ブロモ吉草酸エチル 10.88 g (104.1 mmol) を用いる以外は、実施例 13 と同様の方法でポリマーを 7.56 g 得た。得られたポリマーは、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、下記化学式 (125) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、A ユニット 9 mol %、B ユニット 91 mol % であることが確認された。

【0417】

【化 171】

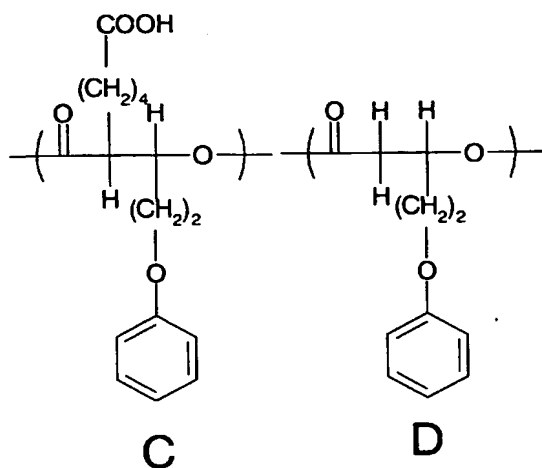


(125)

【0418】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例 1 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 122000$ 、重量平均分子量 $M_w = 270800$ であった。また、上記ポリマーを実施例 5 と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを 3.95 g 得た。得られたポリマーは、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (126) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、C ユニット 9 mol %、D ユニット 91 mol % であることが確認された。

【0419】



(126)

【0420】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 116500$ 、重量平均分子量 $M_w = 256300$ であった。

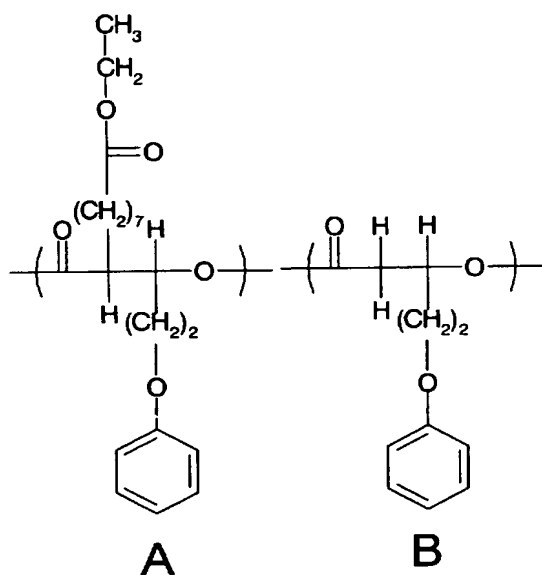
【0421】

(実施例16)

クロロギ酸ベンジルのかわりに8-ブromoオクタン酸エチル 13.07 g (104.1 mmol) を用いる以外は、実施例13と同様の方法でポリマーを7.60 g 得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(127)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0422】

【化173】



(127)

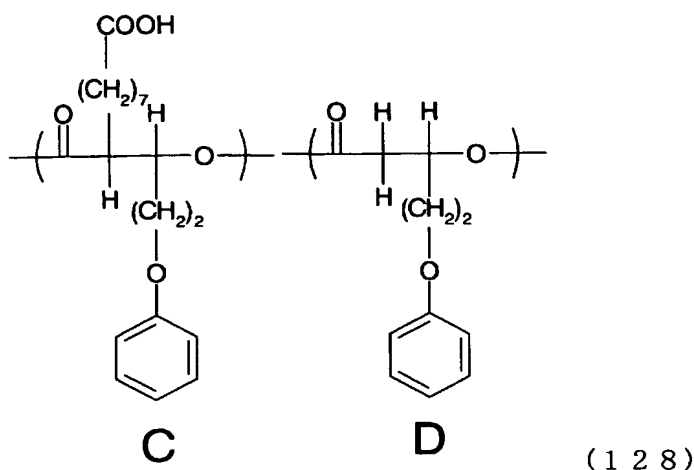
【0423】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 134500$ 、重量平均分子量 $M_w = 289200$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを4.01 g 得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行っ

に和末、モノマーユニットとして、下記化学式(128)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット8mol%、Dユニット92mol%であることが確認された。

【0424】

【化174】



【0425】

また、得られたポリヒドロキシアリカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 121000$ 、重量平均分子量 $M_w = 266200$ であった。

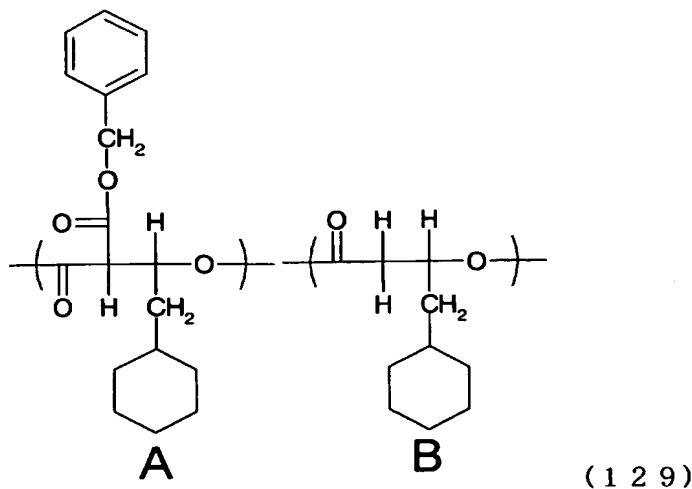
【0426】

(実施例17)

実施例5において、化学式(101)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートのかわりに実施例4において得られた化学式(104)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエート10.00gと、2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液29.72ml(59.4mmol)及びクロロギ酸ベンジルを10.14g(118.9mmol)を用いる以外は、実施例6と同様の方法により、ポリマーを7.66g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(129)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0427】

【化175】

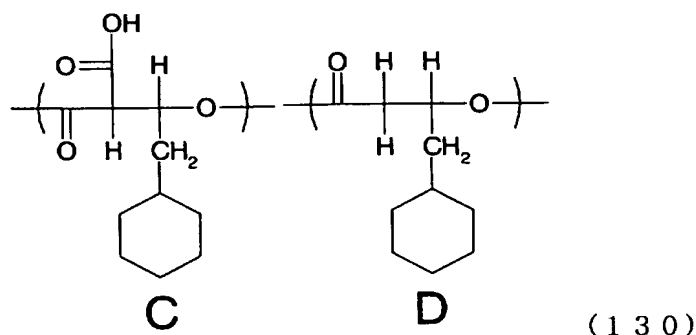


【0420】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 54400$ 、重量平均分子量 $M_w = 11700$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを3.85g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(130)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット10mol%、Dユニット90mol%であることが確認された。

【0429】

【化176】



【0430】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 47500$ 、重量平均分子量 $M_w = 103600$ であった。

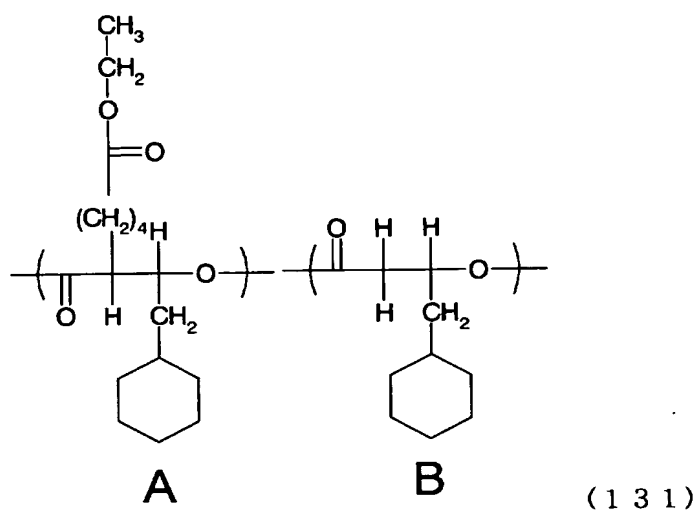
【0431】

(実施例18)

クロロギ酸ベンジルのかわりに5-ブロモ吉草酸エチル12.43g(118.9mmol)を用いる以外は、実施例17と同様の方法でポリマーを7.27g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(131)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9mol%、Bユニット91mol%であることが確認された。

【0432】

【化177】



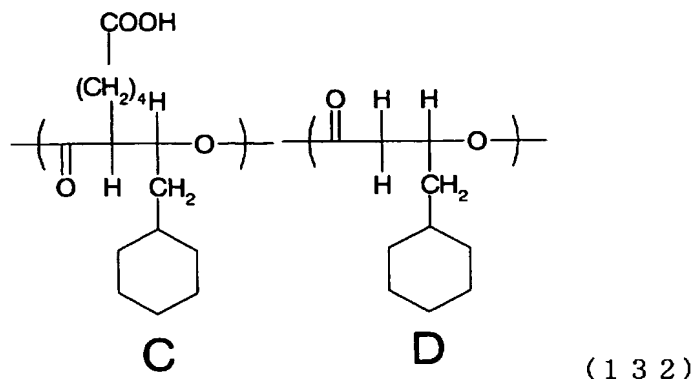
【0433】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件

で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 52100$ 、重量平均分子量 $M_w = 120700$ であった。また、上記ポリマーを実施例5と同様の方法により水素化分解を行い、ポリマーを4.07g得た。得られたポリマーは、実施例1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(132)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット9mol%、Dユニット91mol%であることが確認された。

【0434】

【化178】



【0435】

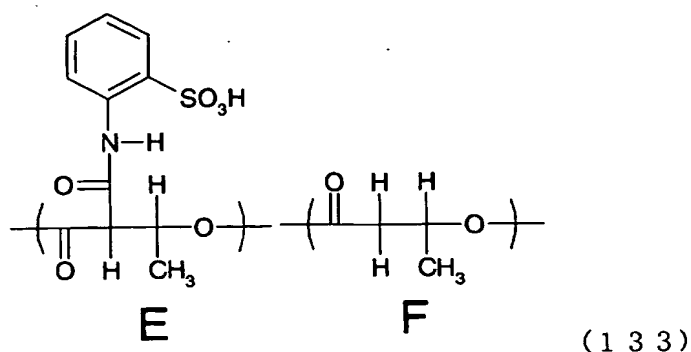
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例1と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 52100$ 、重量平均分子量 $M_w = 114600$ であった。

【0436】

(実施例19)

窒素雰囲気下、実施例5で得られた化学式(106)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:10mol%、D:90mol%)を0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.24g(1.4mmol)を100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.71ml(2.7mmol)を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.35g得た。得られたポリマーの構造決定は、 1H -NMR(F T-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: 1H ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収(F T-IR)スペクトル(Nicolet AVATAR360 F T-IR)により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する 1695 cm^{-1} のピークが減少し、新たに、 1658 cm^{-1} にアミド基に由来するピークが見られた。 1H -NMRの結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(133)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0437】



【0438】

また、化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットは、Eのユニットを10mol%含む共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー HLC-8120、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 226000$ 、重量平均分子量 $M_w = 497200$ であった。

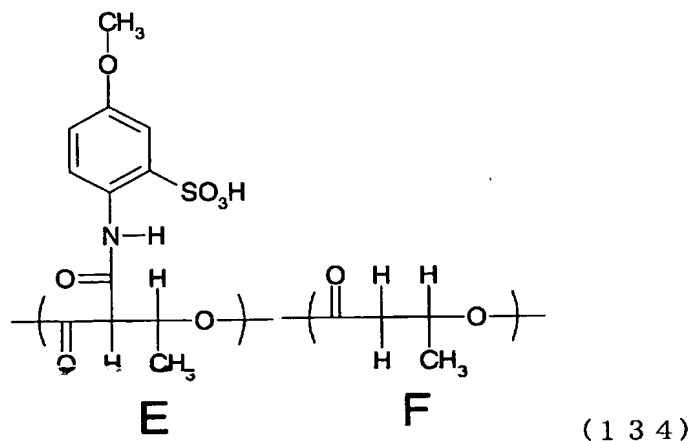
【0439】

(実施例20)

実施例19における2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに4-メトキシアニリン-2-スルホン酸 0.28g (1.4mmol)を用いる以外は、実施例19と同様の方法でポリマーを0.33g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(134)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット9mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0440】

【化180】



【0441】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 218000$ 、重量平均分子量 $M_w = 512300$ であった。

【0442】

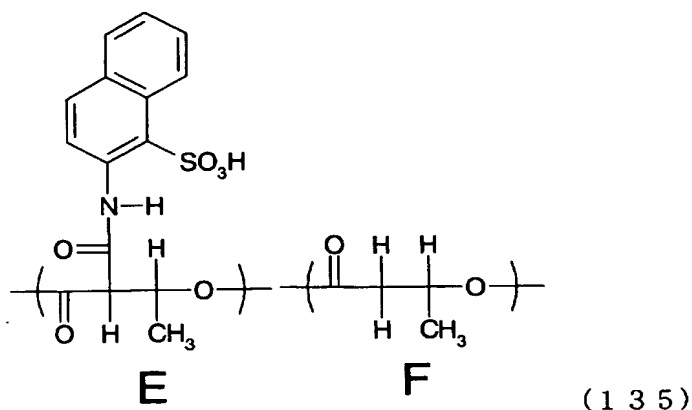
(実施例21)

実施例19における2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 0.31g (1.4mmol)を用いる以外は、実施例19と同様の方法でポリマーを0.33g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR

分析及びフーリエ変換赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(135)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット8mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0443】

【化181】



【0444】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 165000$ 、重量平均分子量 $M_w = 371300$ であった。

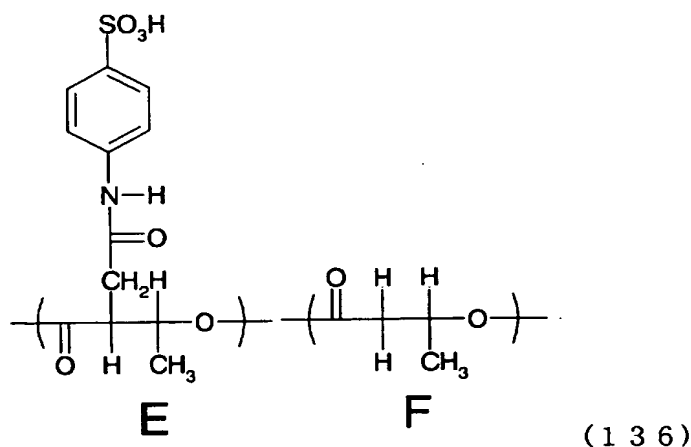
【0445】

(実施例22)

窒素雰囲気下、実施例6で得られた化学式(108)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:11mol%、D:89mol%)を0.40g、4-アミノベンゼンスルホン酸0.26g(1.5mmol)を100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.78ml(3.0mmol)を加えた後は、実施例19と同様の方法により、ポリマーを0.34g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(136)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット10mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0446】

【化182】



【0447】

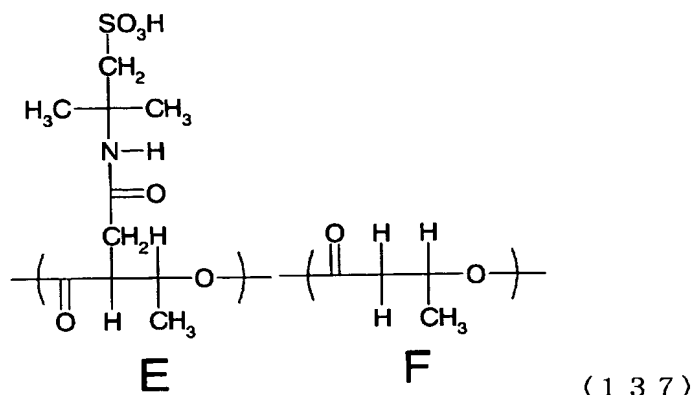
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 218000$ 、重量平均分子量 $M_w = 545000$ であった。

【0448】

実施例 22 における 4-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.23 g (1.5 mmol) を用いる以外は、実施例 22 と同様の方法でポリマーを 0.31 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (137) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 9 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0449】

【化 183】



【0450】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 225000$ 、重量平均分子量 $M_w = 540000$ であった。

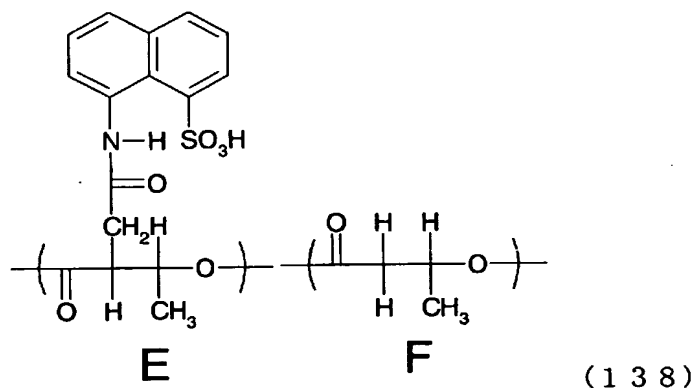
【0451】

(実施例 24)

実施例 22 における 4-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 1-ナフチルアミン-8-スルホン酸 0.33 g (1.5 mmol) を用いる以外は、実施例 22 と同様の方法でポリマーを 0.35 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (138) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 8 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0452】

【化 184】



【0453】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 178000$ 、重量平均分子量 $M_w = 445000$ であった。

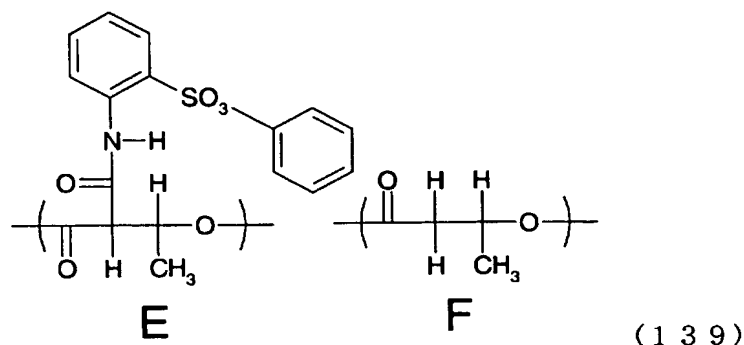
【0454】

(実施例 25)

実施例 22 における 4-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.37 g (1.5 mmol) を用いる以外は、実施例 22 と同様の方法でポリマーを 0.37 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (139) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであり、E ユニット 9 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0455】

【化185】



【0456】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 210500$ 、重量平均分子量 $M_w = 509400$ であった。

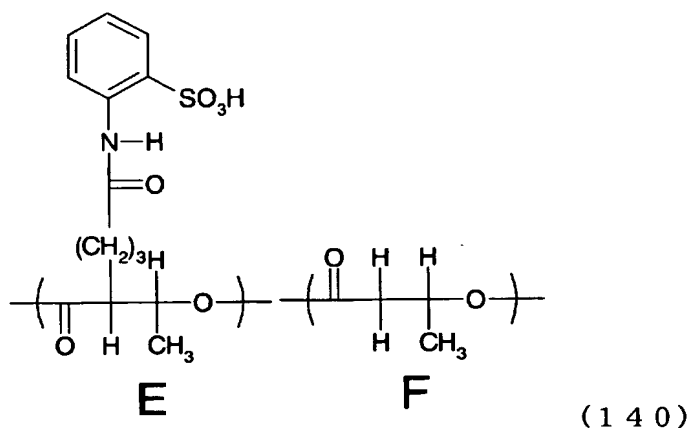
【0457】

(実施例 26)

窒素雰囲気下、実施例 7 で得られた化学式 (110) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエート共重合体 (C: 10 mol %, D: 90 mol %) を 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.23 g (1.3 mmol) を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.69 ml (2.7 mmol) を加えた後は、実施例 19 と同様の方法により、ポリマーを 0.34 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (140) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであり、E ユニット 10 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0458】

【化186】



【0459】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 208000$ 、重量平均分子量 $M_w = 499200$ であった。

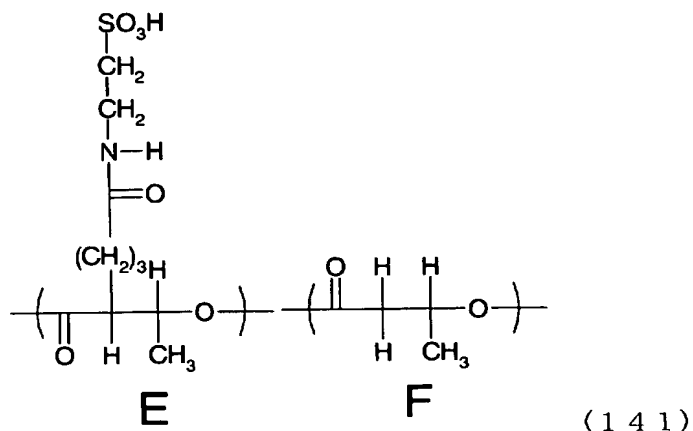
【0460】

（実施例 26）

実施例 26 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりにタウリン 0.17 g (1.3 mmol) を用いる以外は、実施例 26 と同様の方法でポリマーを 0.29 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (141) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 7 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0461】

【化 187】



【0462】

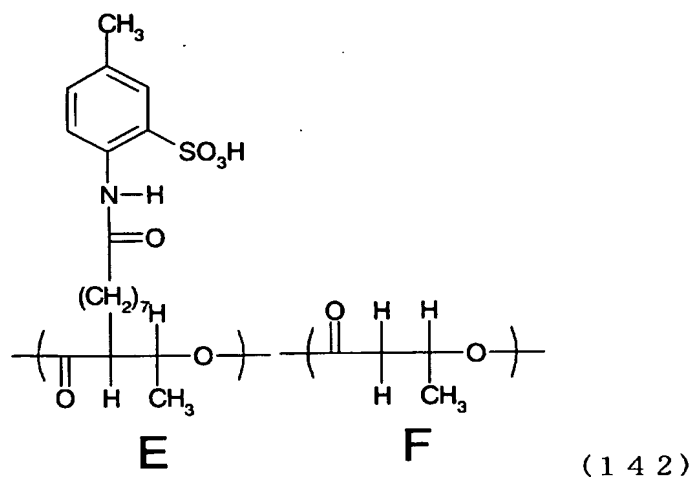
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 225000$ 、重量平均分子量 $M_w = 562500$ であった。

【0463】

（実施例 28）

窒素雰囲気下、実施例 8 で得られた化学式 (112) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C: 9 mol %, D: 91 mol %) を 0.40 g、p-トリイジン-2-スルホン酸 0.22 g (1.2 mmol) を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.60 ml (2.3 mmol) を加えた後は、実施例 19 と同様の方法により、ポリマーを 0.32 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (142) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 8 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0464】



【0465】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 215500$ 、重量平均分子量 $M_w = 538800$ であった。

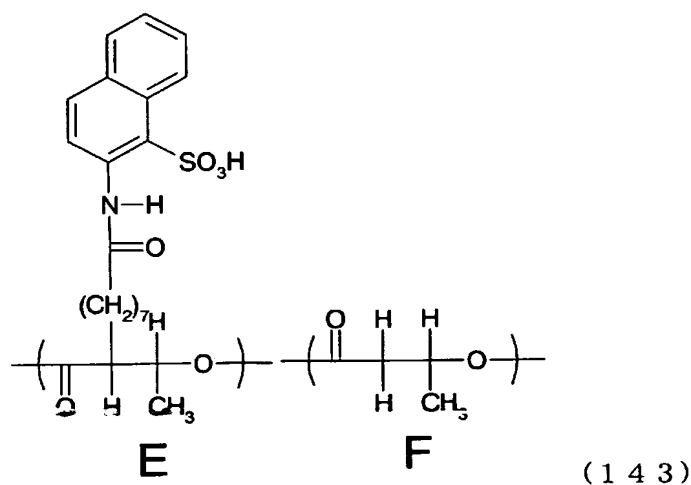
【0466】

(実施例29)

実施例28におけるp-トルイジン-2-スルホン酸のかわりに2-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸0.26g(1.2mmol)を用いる以外は、実施例28と同様の方法でポリマーを0.34g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(143)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット8mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0467】

【化189】



【0468】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 198100$ 、重量平均分子量 $M_w = 486300$ であった。

【0469】

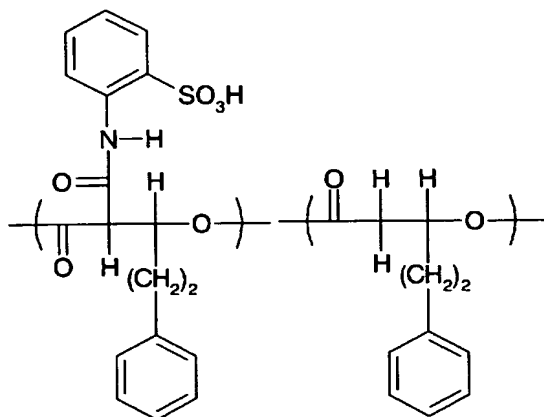
(実施例30)

窒素雰囲気下、実施例9で得られた化学式(114)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:12mol%、D:88mol%)を0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.23g(1.3mmol)を100ml三口フラ

へコに入れて、ヒツシロ 1.0.0 ml 1 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェノール 0.09 ml (2.6 mmol) を加えた後は、実施例 19 と同様の方法により、ポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換—赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (144) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 11 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0470】

【化190】



E

F

(144)

【0471】

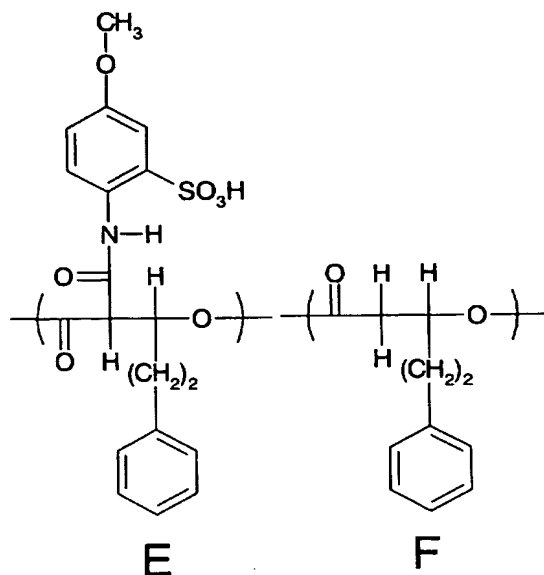
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 55300$ 、重量平均分子量 $M_w = 113400$ であった。

【0472】

(実施例 31)

実施例 30 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 4-メトキシアニリン—2-スルホン酸 0.27 g (1.3 mmol) を用いる以外は、実施例 30 と同様の方法でポリマーを 0.35 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換—赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (145) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 11 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0473】



(145)

【0474】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 56000$ 、重量平均分子量 $M_w = 117600$ であった。

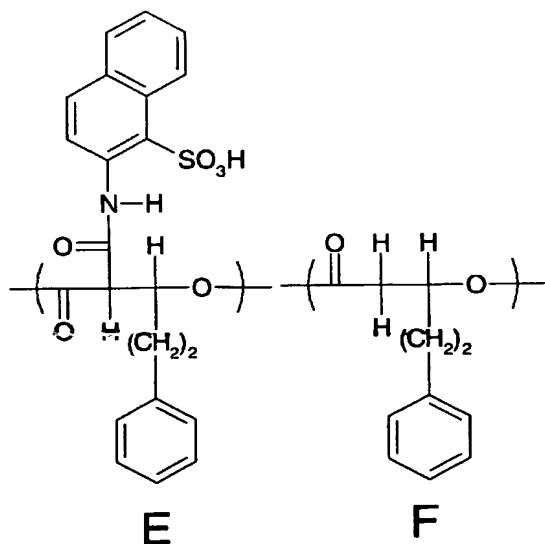
【0475】

(実施例32)

実施例30における2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに2-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸0.30g (1.3mmol)を用いる以外は、実施例30と同様の方法でポリマーを0.31g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(146)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット9mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0476】

【化192】



(146)

【0477】

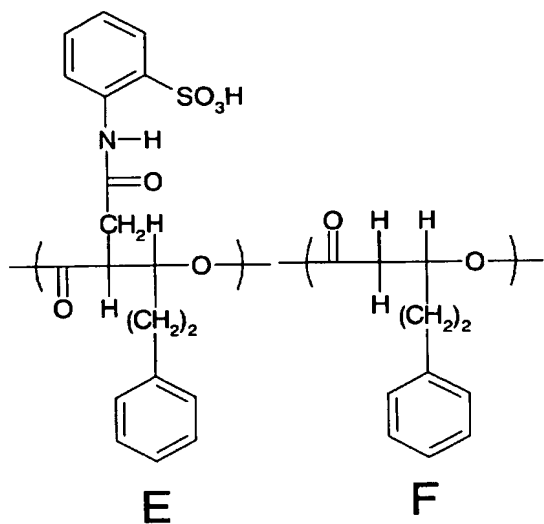
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 38500$ 、重量平均分子量 $M_w = 82800$ であった。

(実施例 33)

窒素雰囲気下、実施例 10 で得られた化学式 (116) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C: 12 mol%, D: 88 mol%) を 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.19 g (1.1 mmol) を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.57 ml (2.2 mmol) を加えた後は、実施例 19 と同様の方法により、ポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換—赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (147) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 10 mol% を含む共重合体であることが確認された。

【 0 4 7 9 】

【化 193】



(147)

【 0 4 8 0 】

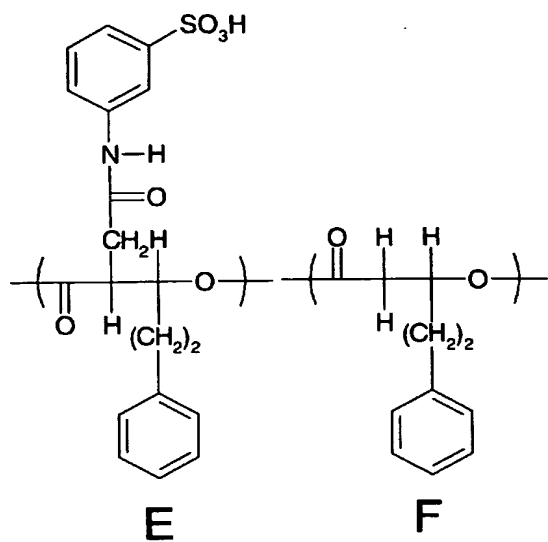
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 52500$ 、重量平均分子量 $M_w = 107600$ であった。

【 0 4 8 1 】

(実施例 34)

実施例 33 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 3-アミノベンゼンスルホン酸 0.19 g (1.1 mmol) を用いる以外は、実施例 33 と同様の方法でポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換—赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (148) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 9 mol% を含む共重合体であることが確認された。

【 0 4 8 2 】



【0483】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 51800$ 、重量平均分子量 $M_w = 108800$ であった。

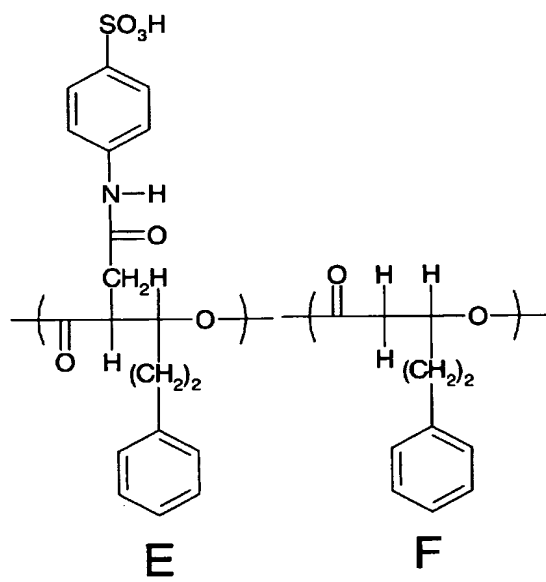
【0484】

(実施例35)

実施例33における2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに4-アミノベンゼンスルホン酸0.19g (1.1mmol)を用いる以外は、実施例33と同様の方法でポリマーを0.35g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(149)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット10mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0485】

【化195】



【0486】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 51500$ 、重量平均分子量 $M_w = 103000$ であった。

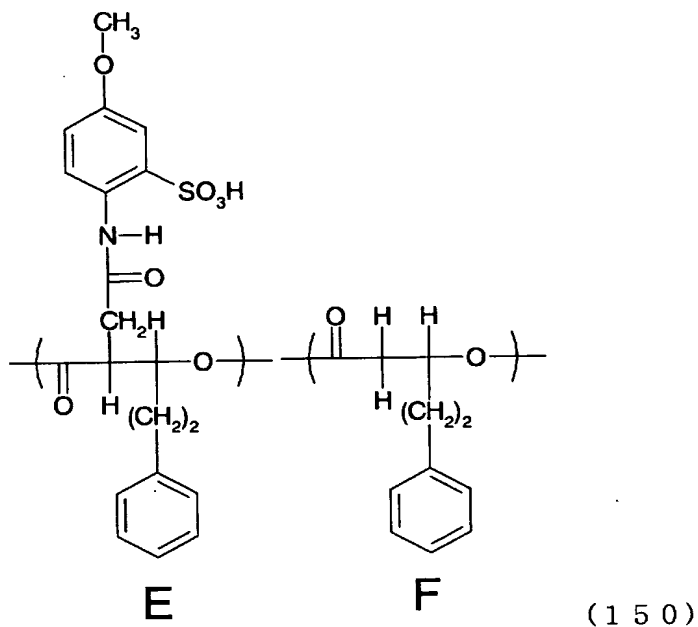
【 0 4 8 8 】

(実施例 3 6)

実施例 3 3 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 4-メトキシアニリン-2-スルホン酸 0.22 g (1.1 mmol) を用いる以外は、実施例 3 3 と同様の方法でポリマーを 0.37 g 得た。得られたポリマーは、実施例 1 9 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (150) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 10 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【 0 4 8 8 】

【化 1 9 6】



【 0 4 8 9 】

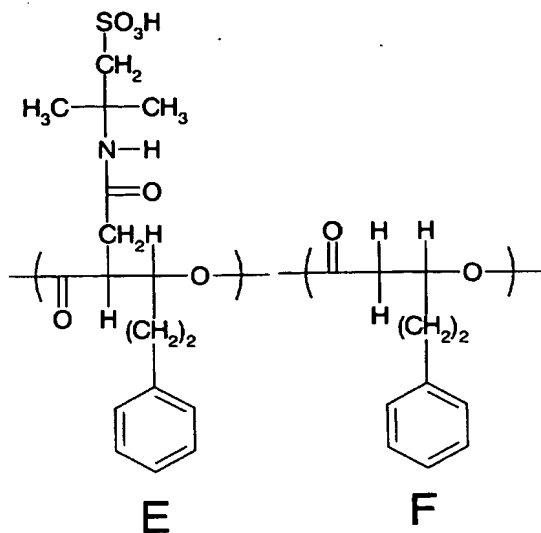
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 1 9 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 49800$ 、重量平均分子量 $M_w = 102100$ であった。

【 0 4 9 0 】

(実施例 3 7)

実施例 3 3 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.17 g (1.1 mmol) を用いる以外は、実施例 3 3 と同様の方法でポリマーを 0.29 g 得た。得られたポリマーは、実施例 1 9 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (151) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 8 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【 0 4 9 1 】



(151)

【0492】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 53200$ 、重量平均分子量 $M_w = 111700$ であった。

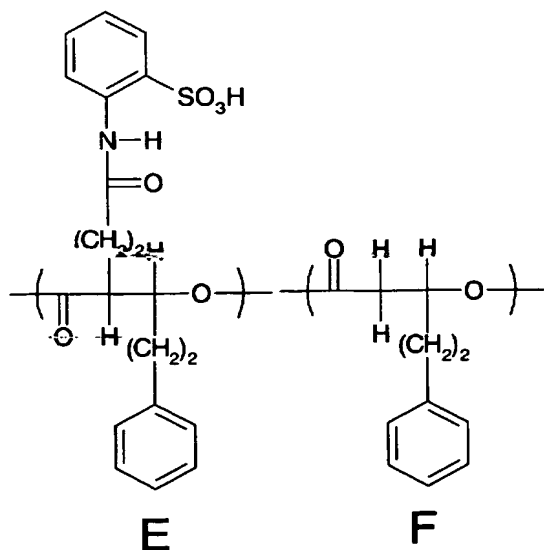
【0493】

(実施例38)

窒素雰囲気下、実施例11で得られた化学式(118)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:11mol%、D:89mol%)を0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.21g(1.2mmol)を100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.62ml(2.4mmol)を加えた後は、実施例19と同様の方法により、ポリマーを0.33g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(152)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット11mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0494】

【化198】



(152)

【0495】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 53500$ 、重量平均分子量 $M_w = 104300$ であった。

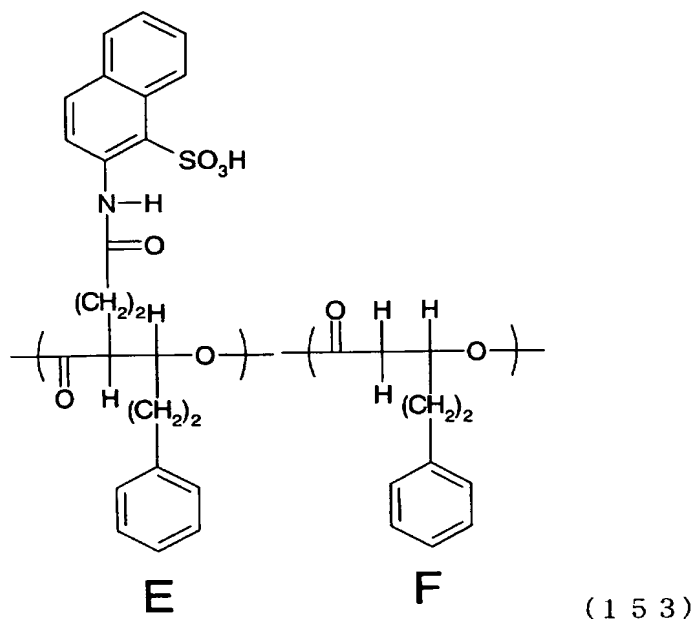
【0496】

(実施例 39)

実施例 38 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 2-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸 0.27 g (1.2 mmol) を用いる以外は、実施例 38 と同様の方法でポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (153) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであり、E ユニット 10 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0497】

【化 199】



【0498】

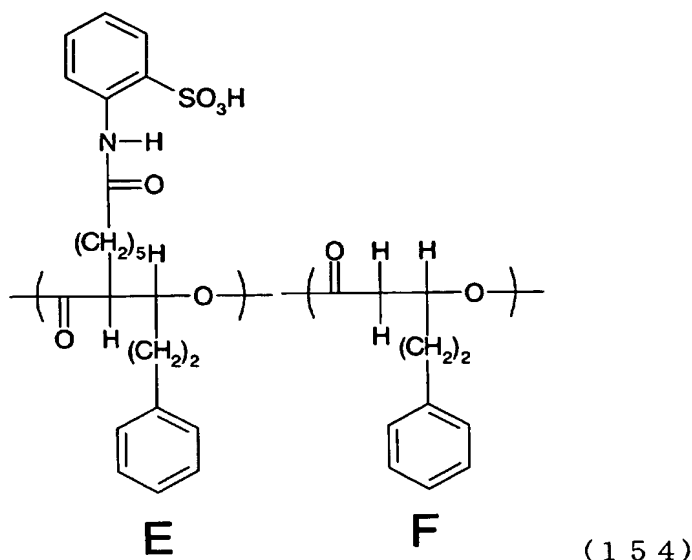
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 37600$ 、重量平均分子量 $M_w = 77100$ であった。

【0499】

(実施例 40)

窒素雰囲気下、実施例 12 で得られた化学式 (120) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエート共重合体 (C: 8 mol %, D: 92 mol %) を 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.15 g (0.9 mmol) を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.45 ml (1.7 mmol) を加えた後は、~~実施例 19~~ と同様の方法により、ポリマーを 0.34 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (154) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであり、E ユニット 7 mol % を含む共重合体であることが確認された。

【0500】



【0501】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 54200$ 、重量平均分子量 $M_w = 108400$ であった。

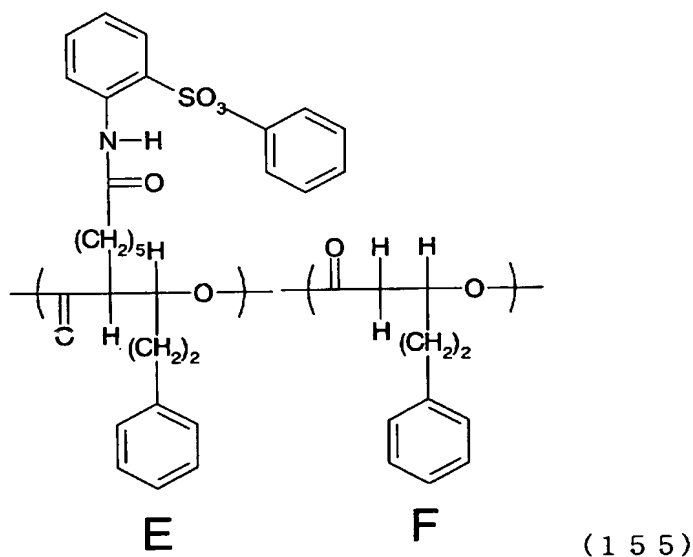
【0502】

(実施例41)

実施例40における2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル0.22g(0.9mmol)を用いる以外は、実施例40と同様の方法でポリマーを0.35g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(155)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット7mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0503】

【化201】



【0504】

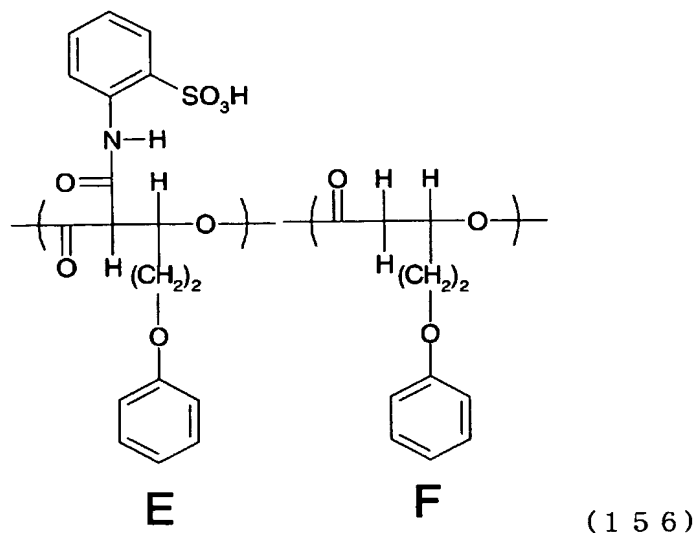
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 55000$ 、重量平均分子量 $M_w = 104500$ であった。

【0505】

窒素雰囲気下、実施例 13 で得られた化学式 (122) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C: 11 mol%, D: 89 mol%) を 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.19 g (1.1 mmol) を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.58 ml (2.2 mmol) を加えた後は、実施例 19 と同様の方法により、ポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (156) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 10 mol% を含む共重合体であることが確認された。

【0506】

【化202】



【0507】

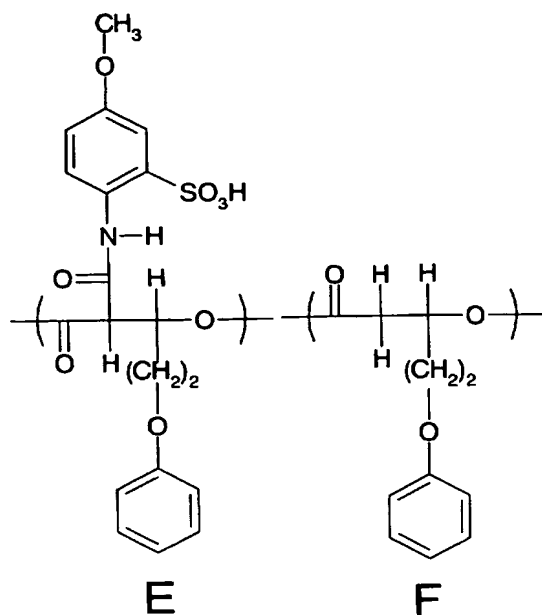
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 100500$ 、重量平均分子量 $M_w = 221100$ であった。

【0508】

(実施例 43)

実施例 42 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 4-メトキシアニリン-2-スルホン酸 0.23 g (1.1 mmol) を用いる以外は、実施例 42 と同様の方法でポリマーを 0.35 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (157) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 7 mol% を含む共重合体であることが確認された。

【0509】



(157)

【0510】

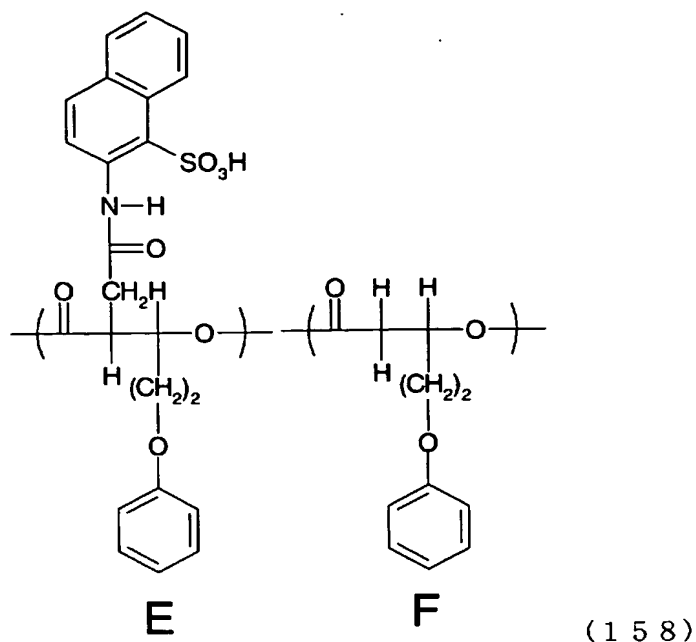
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 110200$ 、重量平均分子量 $M_w = 236900$ であった。

【0511】

(実施例44)

窒素雰囲気下、実施例14で得られた化学式(124)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:11mol%、D:89mol%)を0.40g、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸0.25g(1.1mmol)を100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.58ml(2.2mmol)を加えた後は、実施例19と同様の方法により、ポリマーを0.34g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(158)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット11mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0512】



【0513】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 87500$ 、重量平均分子量 $M_w = 192500$ であった。

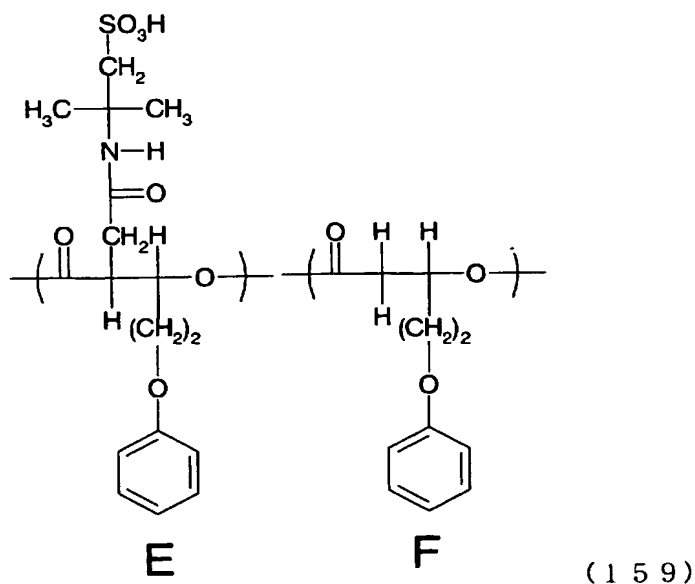
【0514】

(実施例45)

実施例44における2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸0.17g(1.1mmol)を用いる以外は、実施例44と同様の方法でポリマーを0.33g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(159)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット7mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0515】

【化205】



【0516】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 99800$ 、重量平均分子量 $M_w = 214600$ であった。

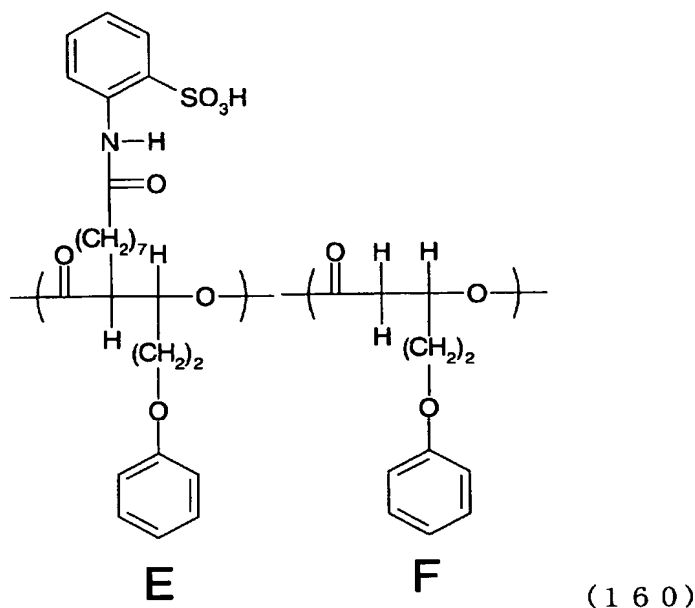
【0517】

(実施例 46)

窒素雰囲気下、実施例 16 で得られた化学式 (128) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C: 8 mol%, D: 92 mol%) を 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.15 g (0.9 mmol) を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.46 ml (1.8 mmol) を加えた後は、実施例 19 と同様の方法により、ポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (160) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 8 mol% を含む共重合体であることが確認された。

【0518】

【化206】



【0519】

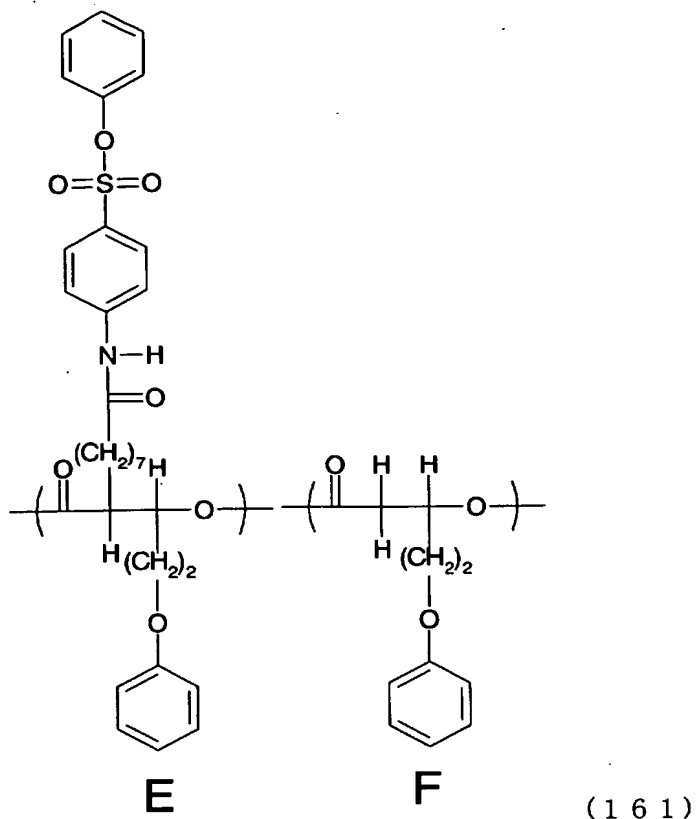
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例 19 と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 100100$ 、重量平均分子量 $M_w = 225200$ であった。

【0520】

(実施例 47)

実施例 46 における 2-アミノベンゼンスルホン酸のかわりに 4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.22 g (0.9 mmol) を用いる以外は、実施例 46 と同様の方法でポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーは、実施例 19 と同様の条件で NMR 分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式 (161) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、E ユニット 7 mol% を含む共重合体であることが確認された。

【0521】



【0522】

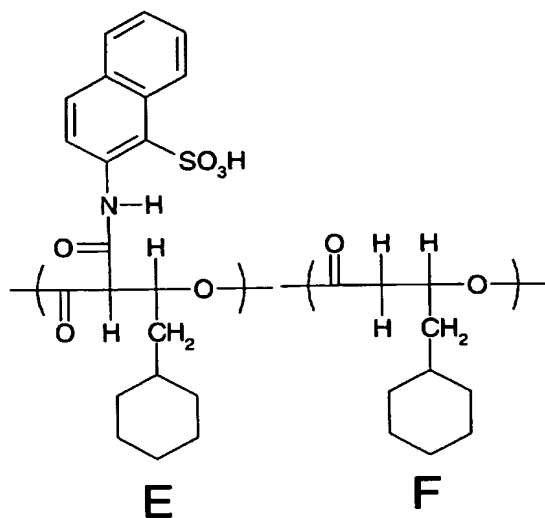
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 110500$ 、重量平均分子量 $M_w = 237600$ であった。

【0523】

(実施例48)

窒素雰囲気下、実施例17で得られた化学式(130)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:10mol%、D:90mol%)を0.40g、2-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸0.26g(1.2mmol)を100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.60ml(2.3mmol)を加えた後は、実施例19と同様の方法により、ポリマーを0.36g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(162)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット9mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0524】



(162)

【0525】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 30500$ 、重量平均分子量 $M_w = 65600$ であった。

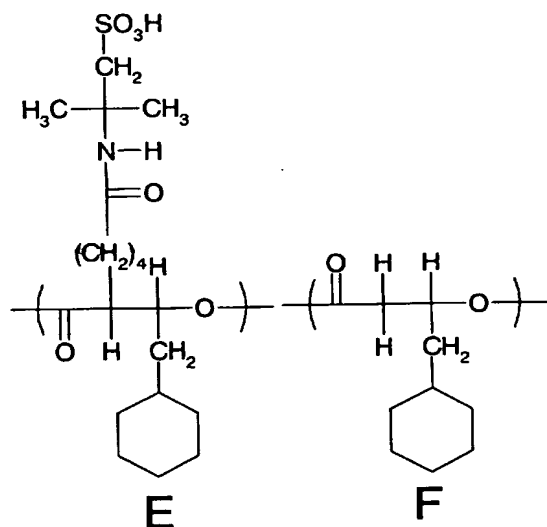
【0526】

(実施例49)

窒素雰囲気下、実施例18で得られた化学式(132)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:9mol%、D:91mol%)を0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸0.16g(1.0mmol)を100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.52ml(2.0mmol)を加えた後は、実施例19と同様の方法により、ポリマーを0.31g得た。得られたポリマーは、実施例19と同様の条件でNMR分析及びフーリエ変換-赤外吸収スペクトル分析を行った結果、下記化学式(163)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Eユニット8mol%を含む共重合体であることが確認された。

【0527】

【化209】



(163)

【0528】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例19と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 32500$ 、重量平均分子量 $M_w = 71500$ であった。

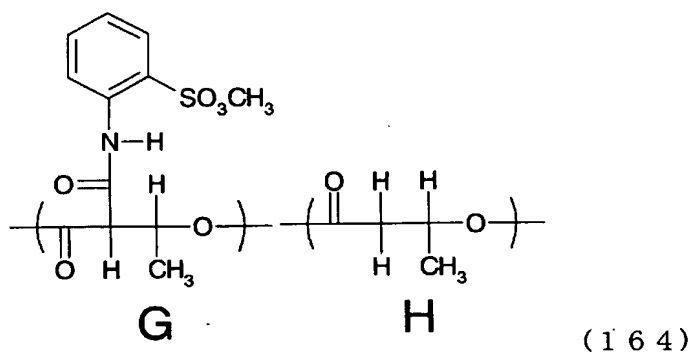
【0529】

(実施例50)

実施例19で得られた化学式(133)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製)0.93mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.30gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(164)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0530】

【化210】



【0531】

また、化学式(164)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットは、Gのユニットを10mol%含むことが確認された。また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー HLC-8120、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1%(w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 228000$ 、重量平均分子量 $M_w = 513000$ であった。

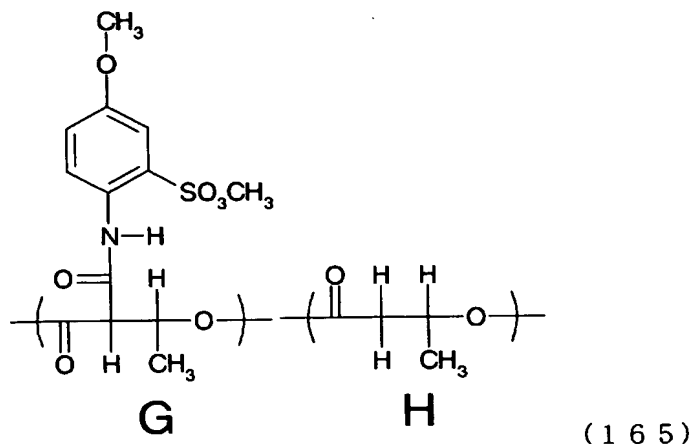
【0532】

(実施例51)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例20で得られた化学式(134)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製)0.83mlを用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを0.29g得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(165)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを9mol%含む共重合体であることが確認された。

また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0533】



【0534】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 209000$ 、重量平均分子量 $M_w = 480700$ であった。

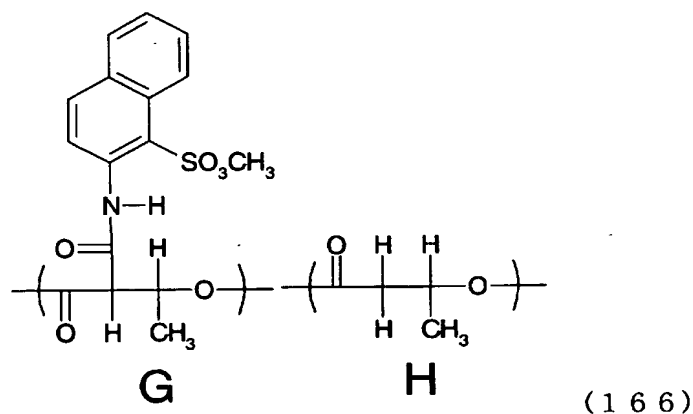
【0535】

(実施例52)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例21で得られた化学式(135)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.71ml を用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを 0.30g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(166)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを $8\text{mol}\%$ 含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0536】

【化212】



【0537】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 162500$ 、重量平均分子量 $M_w = 373800$ であった。

【0538】

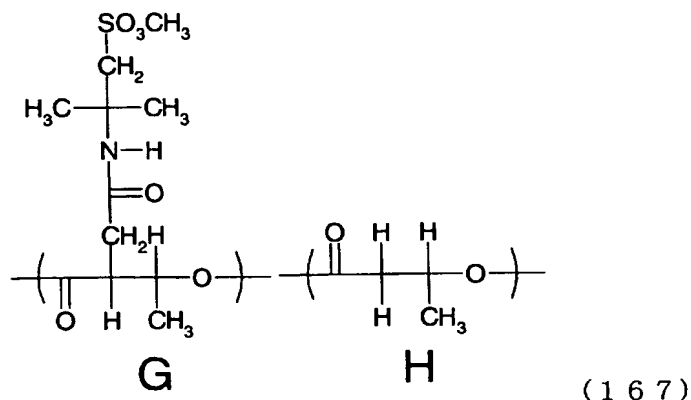
(実施例53)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例23で得られた化学式(137)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich

シロ社製ノボルニルを用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを0.29 g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(167)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであり、Gユニットを9mol%含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0539】

【化213】



【0540】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 228500$ 、重量平均分子量 $M_w = 548400$ であった。

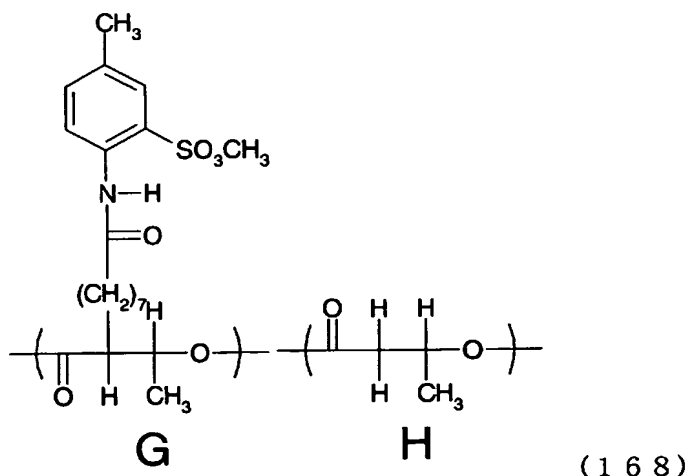
【0541】

(実施例54)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアлкаノエートのかわりに実施例28で得られた化学式(142)で示されるポリヒドロキシアлкаノエートを用い、また、2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタンヘキサン溶液(Aldrich社製)0.71mlを用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを0.30 g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(168)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであり、Gユニットを8mol%含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0542】

【化214】



【0543】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 218000$ 、重量平均分子量 $M_w = 555900$ であった。

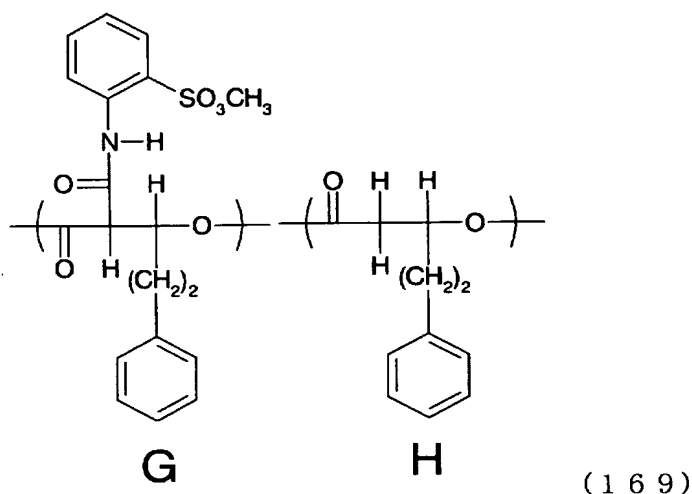
【0544】

(実施例55)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例30で得られた化学式(144)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.83ml を用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを 0.29g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(169)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを $11\text{mol}\%$ 含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0545】

【化215】



【0546】

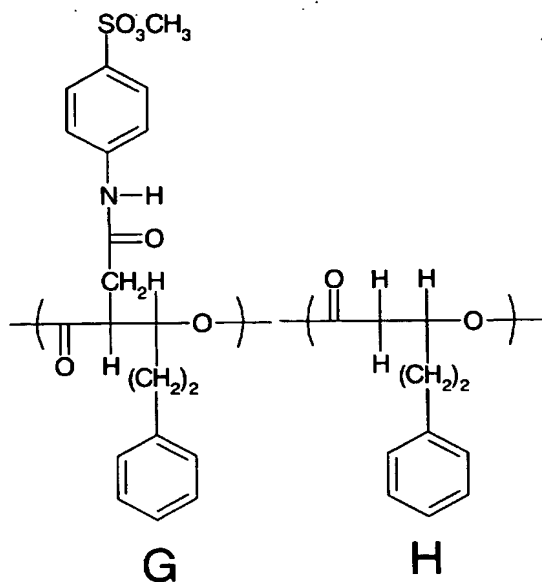
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 54500$ 、重量平均分子量 $M_w = 114500$ であった。

【0547】

(実施例56)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例35で得られた化学式(149)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.76ml を用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを 0.29g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(170)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを $10\text{mol}\%$ 含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0548】



(170)

【0549】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 51000$ 、重量平均分子量 $M_w = 104600$ であった。

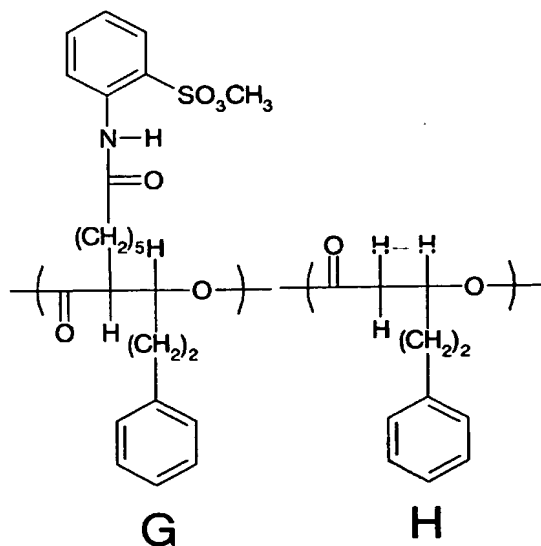
【0550】

(実施例57)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例40で得られた化学式(154)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.54 ml を用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを 0.30 g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(171)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを $7\text{ mol}\%$ 含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0551】

【化217】



(171)

【0552】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 52500$ 、重量平均分子量 $M_w = 110300$ であった。

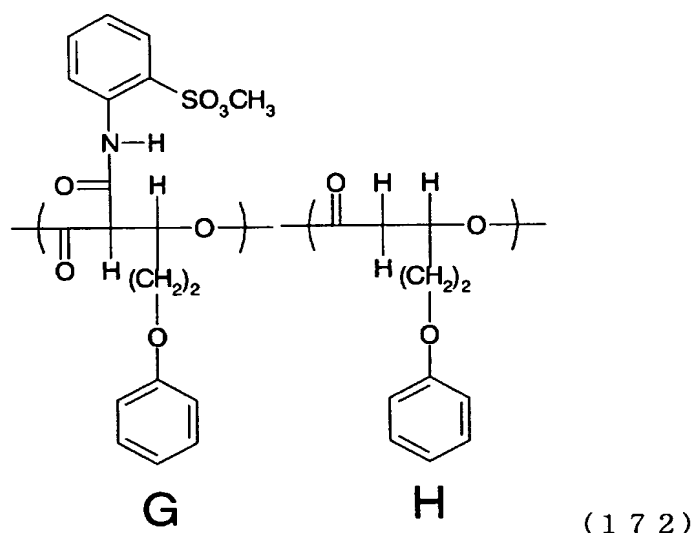
【0553】

(実施例58)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例42で得られた化学式(156)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.71ml を用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを 0.30g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(172)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを $10\text{mol}\%$ 含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0554】

【化218】



【0555】

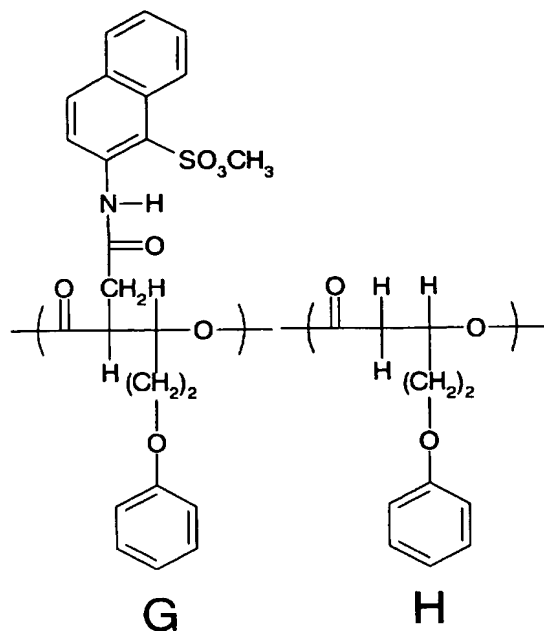
また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 101000$ 、重量平均分子量 $M_w = 227300$ であった。

【0556】

(実施例59)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例44で得られた化学式(158)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.75ml を用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを 0.29g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(173)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを $11\text{mol}\%$ 含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0557】



(173)

【0558】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 86500$ 、重量平均分子量 $M_w = 186000$ であった。

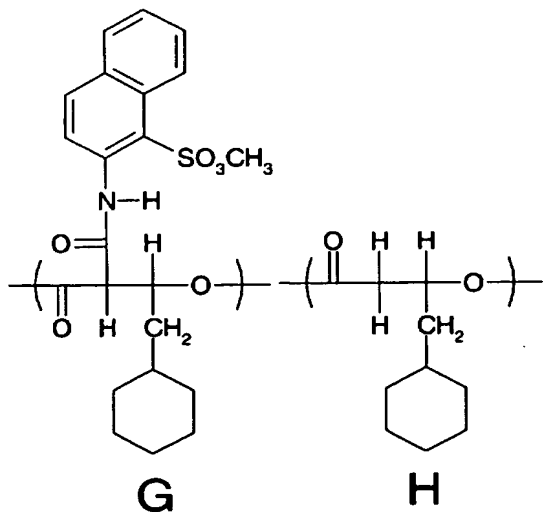
【0559】

(実施例60)

実施例50における化学式(133)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのかわりに実施例48で得られた化学式(162)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、また、 2mol/L のトリメチルシリルジメタノールヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.71ml を用いる以外は、実施例50と同様の方法により、ポリマーを 0.28g 得た。得られたポリマーは、実施例50と同様の条件でNMR分析を行った結果、下記化学式(174)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであり、Gユニットを $9\text{mol}\%$ 含む共重合体であることが確認された。また、実施例50と同様の酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。

【0560】

【化220】



(174)

【0561】

また、得られたポリマーの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 31000$ 、重量平均分子量 $M_w = 68200$ であった。

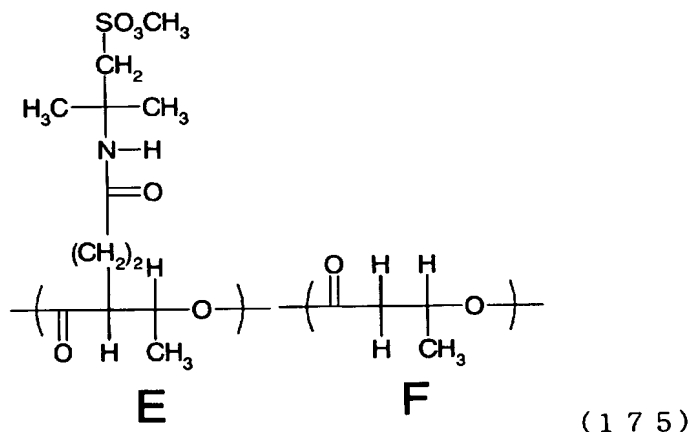
【0562】

(実施例61)

実施例1で得られた化学式(101)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート 2.00gをナスフラスコ中に加え、THF 100mlを加えて溶解した。これを窒素雰囲気下に置き、 -78°C にて攪拌した。次に2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液 11.62mlをゆっくり加えて、 -78°C 下で30分間攪拌した。次に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルを10.19g加えた後、室温で30分間攪拌した。反応終了後、反応液を塩化アンモニウム水溶液 400ml中に注いだ後、ジクロロメタン 200mlを加えて有機層を抽出した。水 100mlで、3回洗浄した後、有機層を回収した。溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次にTHF 12mlに溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.63g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)で行った。その結果、モノマーユニットとして、下記化学式(175)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Eユニット 9mol%、Fユニット 91mol%であることが確認された。

【0563】

【化221】



【0564】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 286500$ 、重量平均分子量 $M_w = 572500$ であった。

【0565】

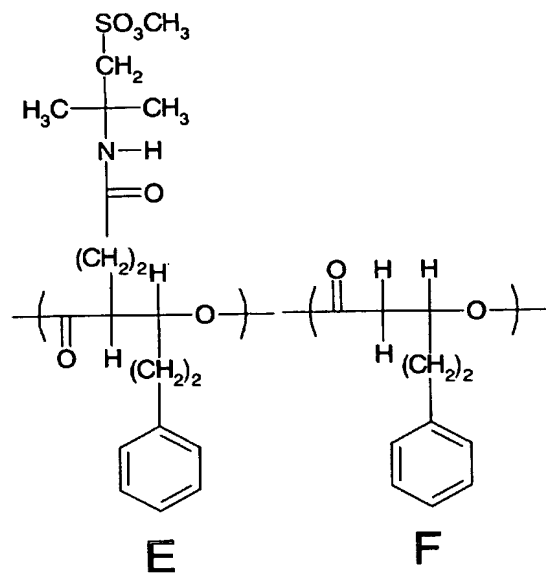
(実施例62)

実施例2で得られた化学式(102)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート 2.00gをナスフラスコ中に加え、THF 100mlを加えて溶解した。これを窒素雰囲気下に置き、 -78°C にて攪拌した。次に2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液 5.68mlをゆっくり加えて、 -78°C 下で30分間攪拌した。次に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルを4.98g加えた後、室温で30分間攪拌した。反応終了後、反応液を塩化アンモニウム水溶液 400ml中に注いだ後、ジクロロメタン 200mlを加えて有機層を抽出した。水 100mlで、3回洗浄した後、有機層を回収した。溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次にT

ポリヒドロキシアルカノエートに溶解し、次に、1,1,1-トリクロロエタンに溶解し、溶解に付した1,1,1-トリクロロエタンの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.22g得た。得られたポリマーの構造決定は、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)で行った。その結果、モノマーユニットとして、下記化学式(176)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Eユニット8mol%、Fユニット92mol%であることが確認された。

【0566】

【化222】



(176)

【0567】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、実施例50と同様の条件で測定した結果、数平均分子量 $M_n = 56500$ 、重量平均分子量 $M_w = 112300$ であった。

【産業上の利用可能性】

【0568】

本発明により、側鎖に反応活性基であるカルボキシル基を分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート、並びにアミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエートおよびその製造方法が提供される。これにより、カルボキシル基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエートは、その反応活性基を利用した、機能性官能基の導入ができることから機能性材料への応用展開が可能である。さらには、カルボキシル基や、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートは、溶融加工性に優れ、その親水性により生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての利用が期待できる。

【要 約】

【課題】 分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法、並びにその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 側差にカルボキシル基や、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートを誘導する。

【選択図】 なし

000001007

19900830

新規登録

595017850

東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キャノン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/010997

International filing date: 09 June 2005 (09.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-168916
Filing date: 08 June 2005 (08.06.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 03 November 2005 (03.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.